



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**OPTIMALIZACE PLAZMATICKÝCH POVRCHOVÝCH
ÚPRAV SKLENĚNÝCH VLÁKEN**

PLASMA SURFACE MODIFICATION OF GLASS FIBERS AND ITS OPTIMIZATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Veronika Širjovová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1353/2018
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Veronika Širjovová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název diplomové práce:

Optimalizace plazmatických povrchových úprav skleněných vláken

Zadání diplomové práce:

- Literární rešerše z oblasti plazmové polymerace, polymerních kompozitů a jejich smykových testů.
- Praktické zvládnutí technologie přípravy tenkých vrstev, výroby kompozitních vzorků a smykových zkoušek.
- Příprava série kompozitních vzorků polyesterové pryskyřice vyztužené plazmaticky povlakovanými skleněnými vlákny s proměnlivou smykovou pevností.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Veronika Širjovová
student(ka)

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce je věnována problematice povrchových úprav skleněných vláken nanášených metodou plazmochemické depozice z plynné fáze za účelem přípravy funkční mezivrstvy zlepšující užité vlastnosti polymerních kompozitů. Byl sledován vliv depozičních podmínek na smykovou pevnost výsledného kompozitu s ohledem na chemické složení nanesené vrstvy.

Tenké vrstvy byly deponovány na rovinné substráty a vláknovou výztuž za použití monomeru tetravinylsilanu ve směsi s kyslíkem při vybraných výkonech plazmatického výboje. Chemické složení připraveného materiálu bylo analyzováno infračervenou spektroskopií, adheze vrstvy k rovinnému substrátu byla posuzována na základě výsledků vrypové zkoušky. Vložením upravených vláken do nenasyčené polyesterové pryskyřice a následným vytvrzením byl připraven vzorek kompozitu, jenž byl podroben smykovému testu krátkých trámečků.

ABSTRACT

Diploma thesis deals with glass fiber surface modification using plasma-enhanced chemical vapor deposition in order to prepare functional interface that enhances the properties of polymer composites. The effect of deposition conditions on shear strength was observed with respect to the chemical composition of the deposited film.

Thin films were deposited on planar substrates and fibers using monomer tetravinylsilane in a mixture with oxygen at selected power of plasma discharge. Chemical composition of prepared material was analyzed by infrared spectroscopy. Planar substrate film adhesion was measured using the scratch test. The composite sample was prepared by embedding the surface modified fibers in unsaturated polyester resin, followed by the curing process. The cured composite sample underwent the short beam shear test.

KLÍČOVÁ SLOVA

Polymerní kompozit, skleněná vlákna, polyesterová pryskyřice, mezifáze, mezivrstva, adheze, plazmový polymer, plazmová polymerace, tetravinylsilan, kyslík, smykový test krátkých trámečků, pevnost krátkých trámečků.

KEYWORDS

Polymer composite, glass fiber, polyester resin, interphase, interlayer, adhesion, plasma polymer, plasma-enhanced chemical vapor deposition, tetravinylsilane, oxygen, short-beam shear test, short-beam strength.

ŠIRJOVOVÁ, Veronika. *Optimalizace plazmatických povrchových úprav skleněných vláken*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/112453>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Vladimír Čech.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu mé diplomové práce prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za odborné vedení práce a poskytnuté informace i zkušenosti. Za konzultace a proškolení ohledně práce s depoziční aparaturou A4 děkuji Ing. Milanu Zvonkovi, za pomoc s měřením a vyhodnocením IČ spekter děkuji Naghmeh Abouali Galedari, M.Sc. a za pomoc s měřením a vyhodnocením vrypové zkoušky děkuji Ing. Tomáši Plichtovi. Obrovské poděkování patří také mé rodině a blízkým za všestrannou podporu během celého studia.

Práce byla podpořena projektem 16-0916S, Grantové agentury České republiky.

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Polymerní kompozity	8
2.1.1	Polymerní matrice	8
2.1.2	Vláknová výztuž.....	9
2.1.3	Mezifáze	12
2.1.4	Mechanické vlastnosti kompozitů.....	14
2.2	Plazmová polymerace	15
2.2.1	Mechanismus	16
2.2.2	Depoziční podmínky	17
2.2.3	Technologie aparatury	18
2.2.4	Organokřemičité monomery	19
2.2.5	Charakterizace tenkých vrstev	20
3	Experimentální část	24
3.1	Použité materiály.....	24
3.1.1	Monomer a pracovní plyny	24
3.1.2	Substráty.....	24
3.1.3	Matrice	25
3.1.4	Forma na přípravu kompozitních vzorků	26
3.2	Plazmochemická depozice	27
3.2.1	Depoziční systém	27
3.2.2	Postup depozice.....	29
3.3	Laboratorní příprava vzorků	33
3.3.1	Příprava formy na kompozitní vzorky	33
3.3.2	Příprava kompozitních vzorků	33
3.4	Testovací metody	34
3.4.1	Profilometrie.....	34
3.4.2	Infračervená spektrometrie.....	35
3.4.3	Vrypová zkouška.....	36
3.4.4	Smykový test krátkých trámečků	37

4	Výsledky a diskuze.....	39
4.1	Charakterizace aparatury A4 a depozičních podmínek.....	39
4.2	Depoziční rychlost	40
4.3	Chemické složení vrstev	43
4.4	Adheze vrstev k substrátu	46
4.5	Smykové testy krátkých trámeček	48
4.6	Depozice na čedičová vlákna	51
5	Závěr.....	53
6	Bibliografie.....	55
7	Seznam zkratk a symbolů	61

1 ÚVOD

Moderní doba klade vysoké nároky na kvalitní konstrukční materiály s širokým spektrem požadovaných vlastností. Kompozity umožňují vhodnou kombinací komponent těmto požadavkům vyhovět a představují tak optimální řešení. Klíčovou oblastí určující mechanické vlastnosti kompozitu je mezifáze, tj. rozhraní mezi výztuží a matricí. Na naší fakultě se věnujeme výzkumu a vývoji řízené mezifáze v kompozitech na bázi polyesterové matrice vyztužené dlouhými skleněnými vlákny.

Je známa řada způsobů povrchových úprav vláken určených ke zvýšení kompatibility s matricí. Perspektivní metodou je depozice tenkých vrstev polymeru podobného materiálu za pomoci nízkoteplotního plazmatu. Volbou depozičních podmínek je možné řídit chemické a mechanické vlastnosti nanášené vrstvy.

Diplomová práce je zaměřena na přípravu tenkých vrstev metodou plazmochemické depozice z plynné fáze za použití par tetravinylsilanu ve směsi s kyslíkem a jejich aplikaci na povrch vláken následně použitých pro přípravu kompozitu. V rámci optimalizace procesu jsou hledány souvislosti mezi volbou depozičních podmínek a mechanickými vlastnostmi výsledného kompozitu. Konkrétně je sledován vliv výkonu výboje a složení pracovního plynu na chemické složení nanášených vrstev (analyzované infračervenou spektroskopií), jejich adhezi k substrátu (zjišťovanou pomocí vrypové zkoušky) a na interlaminární smykovou pevnost kompozitních vzorků tvaru krátkého trámečku.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polymerní kompozity

Kompozit je heterogenní konstrukční materiál účelně kombinující nejméně dvě složky (fáze) značně odlišných fyzikálních a chemických vlastností, jejichž spojením je dosaženo vzájemného potlačení nedostatků vstupních složek. Spojitá fáze, která dává kompozitnímu výrobku tvar, se nazývá matrice. Dle použitého materiálu matrice lze kompozity dělit na polymerní, kovové nebo keramické. V matrici je rozptýlena jedna nebo více nespojitých fází nazývaných výztuže, a to v podobě částic různých tvarů, vrstev, krátkých nebo dlouhých vláken. Na rozhraní matrice a výztuže se nachází tenká vrstva zvaná mezifáze, jejíž vlastnosti, především adheze k oběma fázím, jsou rozhodující při přenosu aplikovaného napětí na výztuž, tedy přímo ovlivňují celkové mechanické vlastnosti kompozitu [1, 2].

Největší zastoupení celkové produkce kompozitů představují polymerní matrice vyztužené anorganickými vlákny (*fiber reinforced composites*, FRC), a to především kvůli své nízké měrné hmotnosti v kombinaci s vysokými hodnotami mechanických vlastností a dobrou korozní odolností. Důležitým faktorem je také flexibilita tvarů, snadná montáž, dobrá rozměrová stálost a další [2].

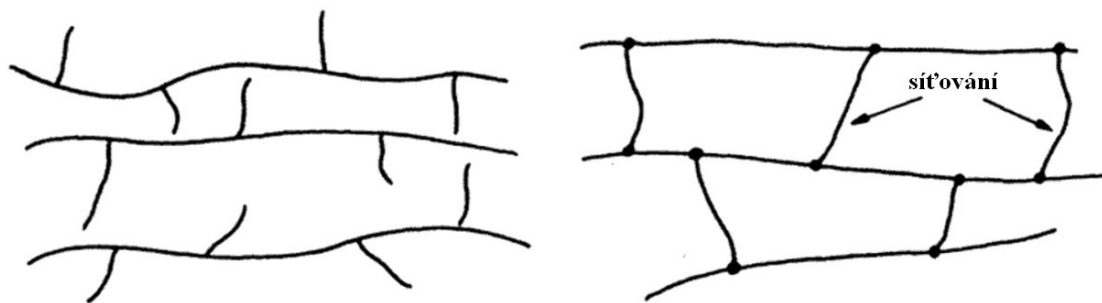
2.1.1 Polymerní matrice

Primárním účelem spojité fáze, matrice, je udržovat výztuž v požadovaném směru vůči namáhání a přenášet na ni aplikované napětí, dále pak výztuž chránit před mechanickým i chemickým poškozením. Nejčastějším materiálem používaným jako matrice jsou polymery, jak termosety, tak i termoplasty (rozdíl ve struktuře je znázorněn na obr. 2.1, některé vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 2.1), dále se používá keramika a kov [2].

Molekuly termoplastů nejsou navzájem pevně vázány, lze je po zahřátí opakovaně tvarovat bez následné změny vlastností. To umožňuje mj. snazší výrobu složitých tvarů, což může výrazně snížit cenu výsledného kompozitu. Je ale třeba počítat s náročnějším zpracováním vysoce viskózní taveniny a obtížným smáčením výztuže. Lze použít celou řadu termoplastických polymerů, jmenovitě polyetylen, polypropylen, polyamidy, polyetheretherketon, polyestery, tavitelné kopolymery tetrafluorethylenu, polyamid-imid a další [3–5].

Tabulka 2.1: Vybrané vlastnosti polymerních matric [4]

Matrice	Hustota ρ (mg m^{-3})	Modul pružnosti E (GPa)	Pevnost v tahu σ^* (GPa)	Relativní tažnost ϵ^* (%)	Teplotní roztažnost α (10^{-6} K^{-1})	Tepelná vodivost K ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
<i>Termosety</i>						
Epoxidové pryskyřice	1,1–1,4	3–6	0,035–0,1	1–6	60	0,1
Polyestery	1,2–1,5	2,0–4,5	0,04–0,09	2	100–200	0,2
<i>Termoplasty</i>						
Nylon 6.6	1,14	1,4–2,8	0,06–0,07	40–80	90	0,2
Polypropylen	0,90	1,0–1,4	0,02–0,04	300	110	0,2
PEEK	1,26–1,32	3,6	0,17	50	47	0,2



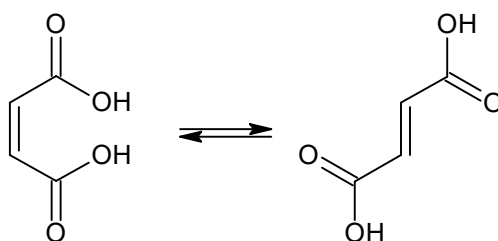
Obr. 2.1: Schematické znázornění termoplastů (vlevo) a termosetů (vpravo) [5]

Termosetové matrice vytvrzením získávají rigidní zesíťovanou strukturu, proto je nelze opakovaně tvarovat. Během zpracování jsou většinou ve formě pryskyřice, tj. viskózní oligomerní kapaliny, která relativně dobře smáčí výztuž. Následné vytvrzení může probíhat různými mechanismy, nejčastěji radikálově za pokojové či zvýšené teploty, příp. zářením. Nejvíce jsou využívány nenasyčené polyesterové pryskyřice (63 %), běžné jsou také epoxidové a vinylesterové pryskyřice [4–6].

2.1.1.1 Polyesterové pryskyřice

Základem polyesterové pryskyřice jsou relativně krátké řetězce nenasyčených polyesterů. Tyto se připravují polyesterifikací nasycených diolů, propylenglykolu a etylenglykolu, se směsí nenasyčených a nasycených dikarboxylových kyselin, maleinové a ftalové, či jejich anhydridů. Poměrem nasycených a nenasyčených komponent pryskyřice lze řídit výsledný stupeň zesíťování, a tím ovlivnit mechanické vlastnosti matrice. Kyselina maleinová během reakce podléhá až z 90 % izomeračnímu přechodu na kyselinu fumarovou (znázorněno na obr. 2.2), která lépe reaguje se síťovacím činidlem a tvoří lineární řetězce. Díky tomu mají vzniklé matrice lepší mechanické i fyzikální vlastnosti [7–9].

Síťovacím činidlem je nenasyčený monomer, nejčastěji styren. K vytvrzení (zesíťování) dochází radikálovou kopolymerací za přídavku iniciátoru a je doprovázeno značným objemovým smrštěním (5 až 12 %). Vytvrzený produkt vykazuje velmi dobré optické vlastnosti jako je transparence a vysoký lesk, dobré elektroizolační a mechanické vlastnosti, chemickou odolnost proti vodě, olejům a dalším chemikáliím [7].



Obr. 2.2: Znázornění izomerie kyseliny maleinové (vlevo) a fumarové (vpravo)

2.1.2 Vlákenná výztuž

Úkolem výztuže je nést napětí vkládané na výsledný kompozitní díl, proto má obvykle oproti matrici výrazně lepší mechanické vlastnosti, jako je modul pružnosti, tvrdost a pevnost. Může být ve formě částic, krátkých či dlouhých vláken (resp. svazků vláken) nebo vrstev [2, 10].

Použití vláken o malém průměru minimalizuje množství přítomných defektů, především trhlin, dutin a nečistot, které představují bod soustředění napětí a tím snižují celkovou pev-

Tabulka 2.2: Vybrané vlastnosti různých druhů vláken [5]

Materiál vlákna	Typický průměr (μm)	Hustota (g cm^{-3})	Modul pružnosti (GPa)	Pevnost v tahu (GPa)	Relativní tažnost (%)
<i>Sklo</i>					
E-sklo	10	2,54	72,4	3,45	4,8
S-sklo	10	2,49	86,9	4,30	5,0
C-sklo [8]		2,49	68,9	3,16	4,8
Čedič [11]	10–20	2,7	89	4,84	3,15
<i>PAN-uhlík</i>					
T-300	7	1,76	231	3,65	1,4
AS-1	8	1,80	228	3,10	1,32
AS-4	7	1,80	248	4,07	1,65
T-40	5,1	1,81	290	5,65	1,8
IM-7	5	1,78	301	5,31	1,81
HMS-4	8	1,80	345	2,48	0,7
GY-70	8,4	1,96	483	1,52	0,38
<i>Aramid</i>					
Kevlar 49	11,9	1,45	131	3,62	2,8
Kevlar 149		1,47	179	3,45	1,9
Technora		1,39	70	3,0	4,6

nost. Proto má v porovnání s kompaktním tělesem vlákno ze stejného materiálu větší pevnost. Nejvyšších hodnot mechanických vlastností je dosaženo, pokud působí namáhání ve směru délky vláken, na rozdíl od příčného směru. Orientace výztuže tedy hraje velkou roli [1, 4, 5].

Zhruba 87 % celkové produkce představují skleněná vlákna, dále se běžně používají aramidová či uhlíková [4–6]. Mechanické vlastnosti některých druhů komerčně používaných vláken jsou uvedena v tab. 2.2.

2.1.2.1 Skleněná vlákna

Pro kompozity s polymerní matricí jsou nejběžnější skleněná vlákna (*glass fibers*, GF), především kvůli své nízké ceně, dobré chemické odolnosti, pevnosti v tahu a izolačním vlastnostem. Jejich slabými stránkami v porovnání s vlákny z jiných materiálů jsou vysoká hustota a relativně nízký modul pružnosti (viz tab. 2.2), jsou málo odolná v ohybu. Vysoký poměr povrchu vůči objemu snižuje jinak dobrou chemickou odolnost skla. Adsorbovaná vlhkost a jiné povrchově aktivní látky mají nepříznivý vliv na mechanické, elektrické i adsorpční vlastnosti [3, 5, 12].

Výroba probíhá tažením vysoce viskózní skelné taveniny skrz trysky, poté svazek prochází apretační lázní a navíjí se na cívku. Kvůli extrémně rychlému ochlazení se struktura sklených vláken velmi podobá struktuře taveniny. Tažením dochází k částečné orientaci vazeb a anizotropii struktury. Povrch čerstvě vyrobených vláken je dokonale hladký, ale chemicky aktivní a hygroskopický. Rychle adsorbuje vlhkost, což má nepříznivý vliv na mechanické vlastnosti [12, 13].

Obecně je sklo tvořeno amorfní prostorovou sítí složenou z tetraedrů $[\text{SiO}_4]^{4-}$, obohacenou o tzv. modifikátory, tj. prvky sloužící k narušení kontinuity sítě. Podle přesného chemického složení, resp. podle specifických vlastností chemicky odlišných skel, byla skleněná vlákna

Tabulka 2.3: Rozdělení skleněných vláken podle vlastností [14] a jejich chemické složení [8]

Označení	E-sklo (<i>electrical</i>)	S-sklo (<i>strenght</i>)	C-sklo (<i>chemical</i>)	A-sklo (<i>alkali</i>)
Charakteristická vlastnost	Nízká elektrická vodivost	Vysoká pevnost	Vysoká chemická odolnost	Vysoký obsah alkálií
	Složení (%)			
SiO ₂	55,2	65,0	65,0	72,0
Al ₂ O ₃	14,8	25,0	4,0	2,5
B ₂ O ₃	7,3		5,0	0,5
MgO	3,3	10,0	3,0	0,9
CaO	18,7		14,0	9,0
Na ₂ O	0,3		8,5	12,5
K ₂ O	0,2			1,5
Fe ₂ O ₃	0,3		0,5	0,5
F ₂	0,3			

zařazena do několika skupin označených písmeny, nejběžnější jsou uvedeny v tab. 2.3. Bezalkalické boritohlinitokřemičité E-sklo je nejlevnější, a proto také nepoužívanějším typem (95 % komerční výroby). Pro svůj velmi nízký obsah alkálií (max. 2 %, běžně do 0,2 %) je jeho elektrická vodivost a adsorpce vody minimální, avšak malá je také odolnost proti chemické korozi kyselinami a zásadami [4, 9, 12, 13].

2.1.2.2 Čedičová vlákna

Čedič je nejhojnější bazickou vyvřelou horninou zemské kůry. Jeho chemické složení se liší podle místa původu a geologické historie, přibližné procentuální rozdělení složek je uvedeno v tabulce 2.4. Vláknina jsou vyráběna tažením taveniny připravené z jemně mletého čediče při teplotě přibližně 1500 až 1700 °C. Jejich průměr se pohybuje v rozmezí 10-20 μm a dle zvolené rychlosti chlazení lze dosáhnout amorfni či krystalické struktury [11, 15, 16].

Obecně lze říci, že čedičová vlákna (*basalt fibers*, BF) některými svými mechanickými vlastnostmi předčí vlákna z E-skla (viz tab. 2.2) a jsou levnější než vlákna uhlíková. Dále jsou chemicky inertní, vysoce odolná proti korozi, UV záření, vibracím a nárazům, mají velmi nízkou tepelnou vodivost a vysokou teplotní odolnost (až do 960 °C). Vzhledem ke svému přírodnímu původu jsou netoxická, ekologická a dobře dostupná, takže i relativně levná. Čedičová vlákna jsou vyráběna převážně pro konstrukční a elektrotechnické účely (protipožární prvky a elektromagnetické stínící konstrukce). Kromě kompozitní výztuže je lze využít i k výrobě zvukových, tepelných a chemických izolací [11, 17].

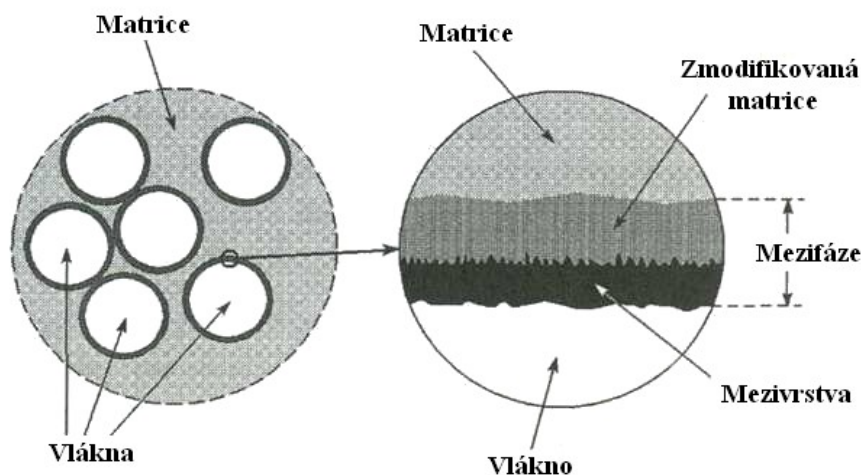
Tabulka 2.4: Přibližné chemické složení čediče [11]

Množství	Oxid
53 %	SiO ₂
18 %	Al ₂ O ₃
10 %	Fe ₂ O ₃
9 %	CaO
5 %	MgO
3 %	Na ₂ O
1 %	K ₂ O
1 %	TiO ₂ , P ₂ O ₅ , MnO, Cr ₂ O ₃

2.1.3 Mezifáze

Jako mezifáze je označována tenká třídimenzionální vrstva na rozhraní matrice a výztuže. Jejím prostřednictvím dochází k přenosu vnějšího napětí z matrice do výztuže, proto především na jejích vlastnostech (adhezi a pevnosti) závisí mechanické vlastnosti výsledného kompozitu [2].

Neřízená mezifáze vzniká v těsné blízkosti výztuže, kde vlivem přítomnosti vlákna dochází ke strukturním, nikoliv chemickým změnám matrice. Adheze samotných vláken bývá velmi špatná, což vedlo ke vzniku řízené mezifáze, která se skládá z funkční mezivrstvy cíleně nanášené na výztuž a strukturně zmodifikované matrice (znázorněno na obr. 2.3, vlevo průřez vláknovým kompozitem, vpravo detail vrstev u povrchu vlákna). Mezivrstva má za úkol zvýšit smáčivost vláken matricí a kompatibilitu těchto fází. Může být nanášena různými způsoby, nejběžnějším komerčním postupem je protažení skelných vláken ihned po výrobě apretační lázní [18–20].

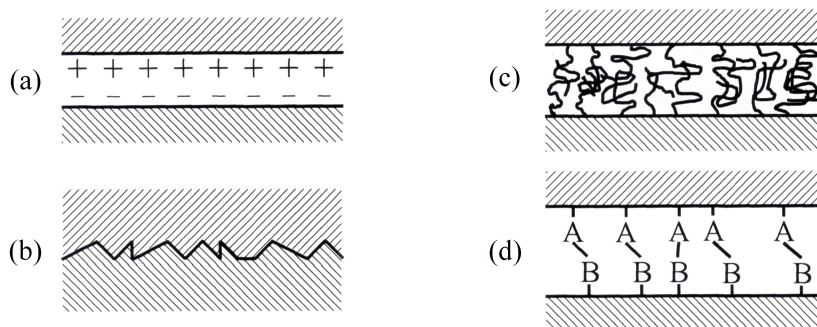


Obr. 2.3: Schematické znázornění mezifáze [21]

2.1.3.1 Adheze

Pro dosažení dobré adheze mezi dvěma povrchy pevných látek je nezbytné zajistit jejich kontakt na atomární úrovni. Jedná-li se o kontakt kapaliny a pevné látky, jako je v případě vláknové výztuže a polymerní pryskyřice, hovoříme o smáčení. Smáčivost pevných povrchů lze charakterizovat poměrem povrchových energií tělesa a kapaliny: větší povrchová energie vláken než matrice znamená dobrou smáčivost [2, 3, 20].

Styčné plochy mohou být mezi sebou vázány různými vazbami, některé jsou znázorněny na obr. 2.4. Je-li kontakt dostatečně těsný, vždy se uplatní slabá vazba prostřednictvím van der Waalsových sil. V případě přítomnosti elektrického náboje na obou površích bude docházet k elektrostatickému přitahování (obr. 2.4 (a)) resp. odpuzování. Adheze může být mírně zvýšena také čistě mechanicky, vlivem drsnosti povrchů (obr. 2.4 (b)). Výraznější vliv na zpevnění vazby má vzájemná difúze volných konců polymerních řetězců a vytvoření zapletenin (obr. 2.4 (c)) a nejpevnější je vazba chemická (obr. 2.4 (d)) [2].



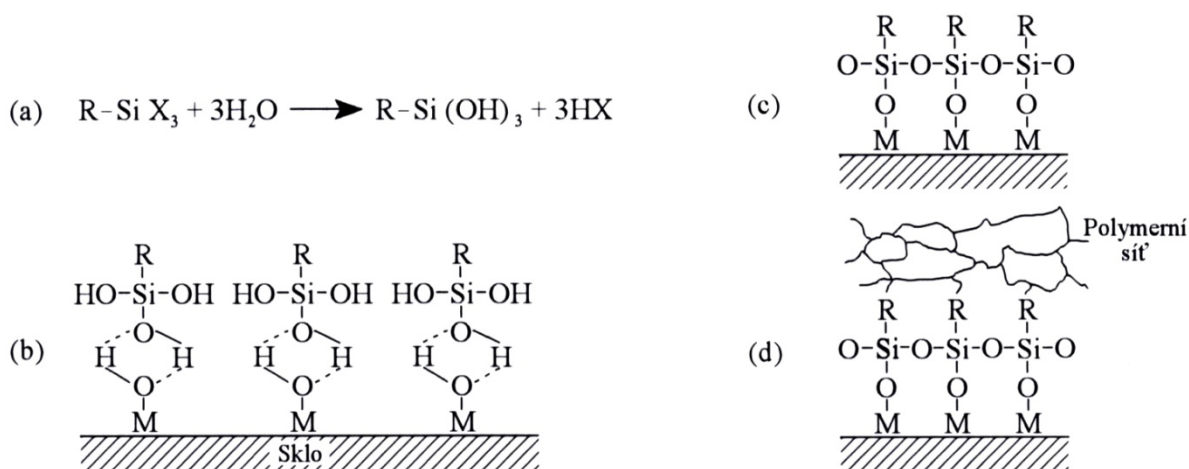
Obr. 2.4: Schematické znázornění typů adhezních vazeb: (a) elektrostatické přitahování, (b) mechanická vazba vlivem drsnosti povrchů, (c) molekulární spletnice - interdifúze, (d) chemická vazba [2]

2.1.3.2 Řízená mezifúze

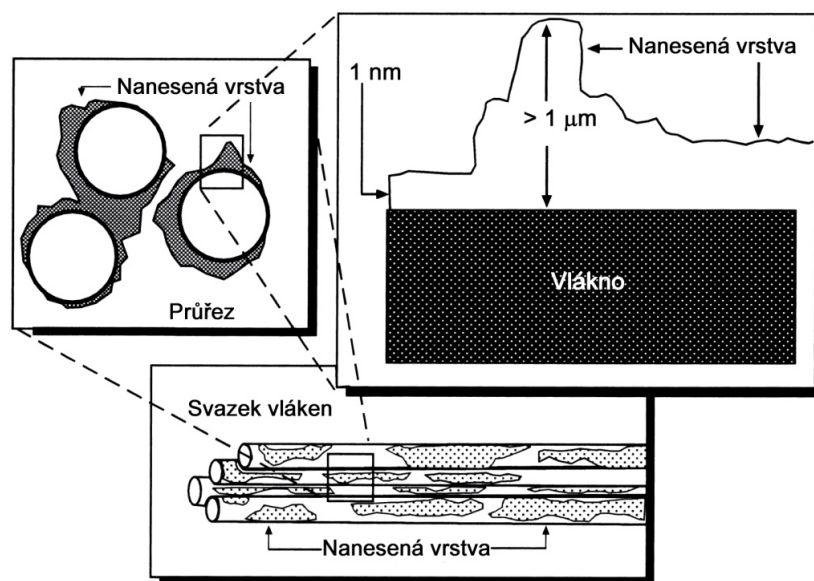
K zajištění lepšího smáčení a vzniku pevné vazby mezi anorganickým vláknem a organickou matricí je na výztuž cíleně nanášena tenká funkční mezivrstva. Je známa řada technik povrchových úprav, které se vzájemně liší především podle materiálu výztuže [19].

V současnosti se k běžným komerčním povrchovým úpravám skleněných vláken používají silanová (tj. organokřemičitá) vazebná činidla. Na čtyřvazném atomu křemíku je navázána jedna organická molekula a tři hydrolyzovatelné skupiny (např. metoxy, etoxy, Cl...), jejichž hydrolýzou vzniká příslušný silanol (obr. 2.5 (a)). Tato činidla jsou na vlákna nanášena z vodného roztoku již během jejich výroby, a to tažením skrz apretační lázeň. Dochází ke vzniku vodíkové vazby mezi hydroxylovými skupinami v silanolu a na povrchu skla (obr. 2.5 (b)). Následně je sušením odstraněna přebytečná voda, dochází ke kondenzaci hydroxylových skupin jak na povrchu vlákna, tak mezi sousedními molekulami činidla (obr. 2.5 (c)). Z výsledné polysiloxanové vrstvy, která je pevně vázána ke skleněnému povrchu, volně ční organické řetězce. Tyto se po zavedení výztuže do pryskyřice zakomponují do polymerní sítě matrice (obr. 2.5 (d)) [2, 4, 5, 13, 22].

Tyto komerčně používané, tzv. mokré chemické procesy vedou ke vzniku vrstvy, která prokazatelně zvyšuje smykovou pevnost výsledného kompozitu, obsahuje však řadu nedokonalostí, kvůli kterým se snižuje efektivita přenosu napětí. Jak znázorňuje obr. 2.6, tloušťka



Obr. 2.5: Znázornění reakcí silanového vazebného činidla: (a) hydrolýza, (b) chemisorpce, (c) kondenzace, (d) chemická vazba k matrici [2]



Obr. 2.6: Nákres nejednotnosti nanesené vrstvy vazebného činidla [13]

vrstvy je nestejnoměrná a nejednotná, silanové vazebné činidlo má tendenci se shlukovat, molekuly se snáze vážou navzájem než na povrch skla a vazby snadno podléhají hydrolyze. Pro dosažení hydrolyticky stabilní vrstvy je možné metodou chemického roubování kovalentně vázat oligomery na místo hydroxylové skupiny na povrchu skleněného vlákna. Další alternativou je oxidace povrchu výztuže, která zvýší povrchovou energii a tedy i smáčivost pryskyřici. Oxidovat lze např. leptáním kyselinami, čímž dochází k dodatečnému zvýšení adheze také v důsledku zdrsnění povrchu a zvětšení styčné plochy. Moderní výzkum kompozitních mezivrstev se pohybuje v oblasti plazmové polymerace. Při tomto procesu jsou organické monomery fragmentovány a ionizovány v nízkoteplotním plazmatu. Takto vzniklé aktivované fragmenty jsou adsorbovány na vlákna a vytváří tenkou vrstvu plazmového polymeru. Na toto téma je blíže zaměřena kapitola 2.2 [2, 4, 13, 22, 23].

2.1.4 Mechanické vlastnosti kompozitů

Mechanika kompozitů je založena na konceptu přenosu vnějšího napětí z matrice do výztuže. Matrice o nižším modulu pružnosti je při zatížení deformována více než výztuž, čímž vzniká smykové napětí na mezifázi a tahové napětí ve vláknech. K selhání dochází při dosažení pevnosti vlákna nebo smykové pevnosti rozhraní [4].

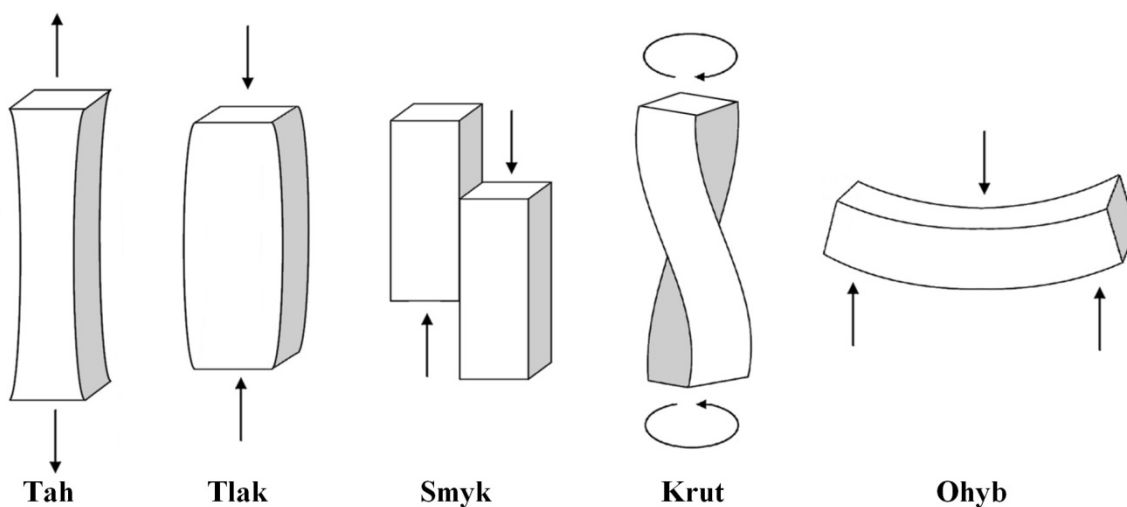
Vlastnosti výsledného kompozitu nezávisí pouze na vlastnostech jednotlivých fází (vláken, matrice i mezifáze) a jejich relativním zastoupení (nejčastěji v podobě objemového zlomku výztuže, V_f). Určitý vliv má technologie výroby (např. v podobě zbytkového pnutí) a interakce samotných složek, ale značný podíl nese geometrické uspořádání vláken. Použitím jedno-směrně orientované výztuže je dosaženo vysoké anizotropie kompozitních dílů, tedy v podélném směru dosahuje kompozit výrazně lepších vlastností než ve směru příčném. Bude-li materiál sloužit jako konstrukční díl, měl by být vyroben s ohledem na způsob, jakým bude zatížen, a to včetně podmínek prostředí (teplota, vlhkost, atd.) [1, 3–5, 20].

2.1.4.1 Testovací metody

Testování mechanických vlastností kompozitů je nezbytné pro získání informací o povaze vzniklých vazeb, koheze mezifáze a adheze na rozhraních. Výsledky testů jsou nezbytné k porovnání nově vyvinutých materiálů s původními a také slouží ke sběru konstrukčních dat před uvedením kompozitu do praxe. Metody určené k porovnávání materiálů musí být především reprodukovatelné a ekonomické, ale také jednoduché a praktické.

Základní typy mechanického zatížení jsou v tahu, tlaku a smyku (znázorněny na obr. 2.7). Statické namáhání představuje stabilní působení napětí až do porušení, obvykle v řádu desítek sekund až několika minut. Dynamické namáhání probíhá v krátkých časových intervalech, jedná se tedy o namáhání rázem. Při únavových testech je materiál vystaven několikanásobně menšímu v krátkých intervalech opakovanému zatížení. Vzorkem pro testování adheze dlouhovláknových kompozitů může být buď tělísko z jednoho vlákna zabudovaného v matrici, nebo kompozit jako celek. Geometrie vzorku, uspořádání a průběh zkoušky i zpracování výsledků je definováno normami [2, 24, 25].

Míru adheze mezi výztuží a matricí lze nejlépe usuzovat z pevnosti ve smyku a modulu pružnosti ve smyku. Existuje řada propracovaných způsobů založených na vyvolání smykového napětí na rozhraní vláken a matrice, a to namáháním vzorku v krutu, stříhu, tahu nebo ohybu. Problémem je, že žádná z těchto metod není schopna vyvolat v materiálu čistě smykové napětí, vždy je přítomno i v jiné podobě (formě). Také proto je obtížné určit, kdy přesně ke smykovému selhání došlo [5, 25].



Obr. 2.7: Schematické znázornění druhů mechanického namáhání

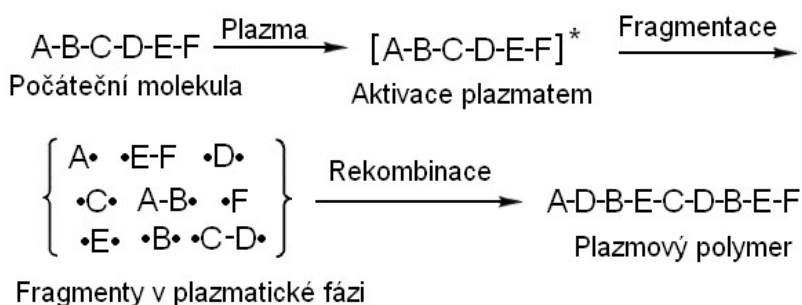
2.2 Plazmová polymerace

Plazmová polymerace neboli plazmochemická depozice z plynné fáze (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*, PECVD) je jednou z metod přípravy tenkých vrstev chemickou cestou. Její princip spočívá ve fragmentaci a ionizaci plynných prekurzorů (monomerů) nízkoteplotním plazmatem za vzniku excitovaných skupin, volných radikálů a iontů. Aktivované fragmenty jsou adsorbovány na substrát a vzájemnou rekombinací formují pevný materiál v podobě tenké vrstvy [2, 26].

Vlastnosti připravené vrstvy se mohou velmi lišit v závislosti na volbě plyných monomerů a parametrů procesu. Změnou depozičních podmínek (tlaku, výkonu, proudu plynu) je možné i za použití stejného prekurzoru dosáhnout různého složení, chemické struktury či morfologie, a tím ovlivňovat mechanické vlastnosti a reaktivnost materiálu. Plazmovou polymerací je možné přímo na vlákna deponovat funkční mezivrstvy, které se vyznačují výbornou adhezí k substrátu a dobrou smáčivostí i kompatibilitou s polymerní matricí. Kromě přípravy kompozitních mezivrstev je tato metoda vhodná i na nanášení ochranných (otěruvzdorných či nepropustných) vrstev, elektronických (polovodiivých, dielektrických i optoelektronických) struktur, chemických senzorů i biokompatibilních vrstev [2, 27].

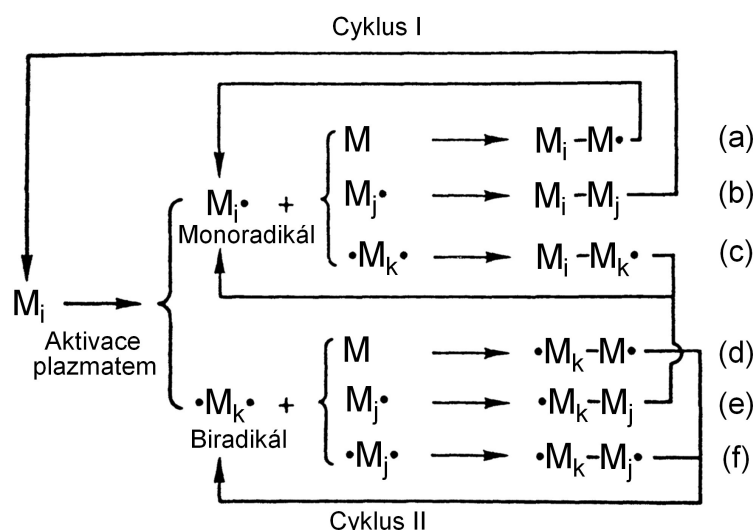
2.2.1 Mechanismus

Aktivními skupinami plazmové polymerace jsou radikály, ale reakční mechanismus je odlišný od konvenční radikálové polymerace. Ta je založena na molekulárních procesech (uspořádání atomů je dáno během syntézy monomeru, během polymerace se většinou nemění), růst řetězce probíhá řetězovou adicí molekul na aktivní centrum. Propagace plazmové polymerace je stupňovitou reakcí mezi radikály. Je považována za důsledek atomárních procesů, kdy dochází ke štěpení původních vazeb v molekule a vytvoření nových (znázorněno na obr. 2.8). Proto (v důsledku rozdílného mechanismu) jsou chemické a fyzikální vlastnosti materiálů připravených za pomoci plazmatu výrazně odlišné od vlastností konvenčních polymerů i většiny anorganických materiálů [26, 28].



Obr. 2.8: Schéma propagační reakce plazmové polymerace [26]

Obr. 2.9 schematicky znázorňuje hlavní procesy při tvorbě plasmatického polymeru. Molekula monomeru M_i je v plazmatu aktivována srážkami s urychlenými elektrony a následně fragmentována za vzniku monoradikálu $M_i \cdot$, případně biradikálu $\cdot M_k \cdot$. Rozsah fragmentace je dán energetickou úrovní plazmatu a charakterem původních molekul, může dojít jen k eliminaci vodíku nebo rozbití molekuly až na jednotlivé atomy. Oba vzniklé typy radikálů mohou reagovat s neutrální molekulou M či rekombinovat s dalším monoradikálem $M_j \cdot$ nebo biradikálem $\cdot M_j \cdot$ (obr. 2.9 (a) až (f)). Vznikne-li neutrální molekula (2.9 (b)), může být v plazmatu znovu aktivována (cyklus I). Pokud dojde k vytvoření nových monoradikálů (2.9 (a), (c), (e)) nebo biradikálů (2.9 (d), (f)), pak tyto znovu rekombinují s dalšími radikály, příp. napadají neutrální molekuly (cyklus II). Tyto propagační stupňovité radikálové reakce (cykly I a II) v plazmatu dominují nad řetězovými reakcemi typickými pro běžné radikálové polymerace z důvodu nižší stropní polymerační teploty (T_c , *ceiling temperature of polymerization*) zapříčiněné sníženým tlakem [26, 28].



Obr. 2.9: Schéma stupňovitého mechanismu plazmové polymerace [26]

2.2.2 Depoziční podmínky

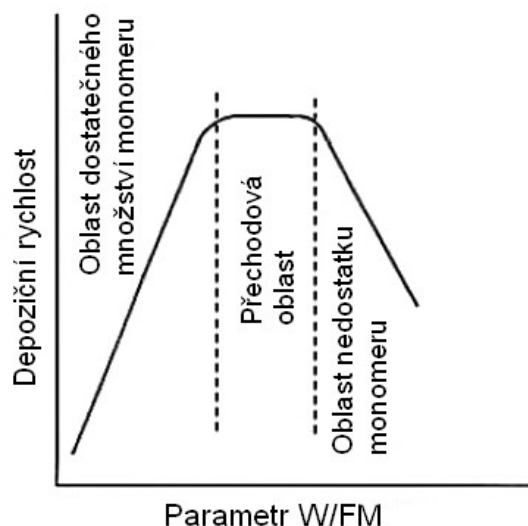
Jak již bylo uvedeno, za různých depozičních podmínek lze připravit vrstvy o různé struktuře i složení. Mezi volitelné podmínky patří v první řadě volba samotného monomeru, průtok plynů, v případě směsi jejich poměr, výkon, příp. i frekvence výboje, doba depozice, kvalita základního vakua a také poloha substrátu v aparatuře. Nemalý vliv má hustota plazmatu související s geometrií aparatury (tvar a rozměry komory, poloha elektrod), ale tu lze měnit většinou pouze použitím jiného přístroje. Typické rozmezí depozičních podmínek pro přípravu kompozitních mezivrstev je uvedeno v tab. 2.5.

Z hlediska výroby materiálu existují během plazmové polymerace dva konkurenční procesy: vytváření polymeru, tedy depozice materiálu, a ablace, tedy odstranění materiálu. Výsledná depoziční rychlost závisí na poměru těchto dvou procesů. Který z procesů převládá, závisí především na výkonu výboje. Rozsah fragmentace molekul monomeru také závisí na tom, kolik elektrické energie bylo použito k udržení plazmatu, dále na přivedeném množství monomeru a poloze, kde molekuly monomeru interagovaly s aktivovanými částicemi plazmatu (geometrický faktor). Pro řízení procesu plazmové polymerace Yasuda zavedl řídicí parametr W/FM , kde W značí výkon generátoru [J/s], F je průtok monomeru [mol/s] a M je molekulová hmotnost monomeru [kg/mol]. Parametr představuje energii připadající na jednotku hmotnosti daného monomeru [J/kg], a jeho velikost je považována za úměrnou koncentraci aktivovaných částic v plazmatu [26, 28].

Tabulka 2.5: Typické depoziční podmínky [26]

Frekvence	$10^3 - 10^9$ Hz
Výkon	10 – 500 W
Depoziční tlak	$10^{-1} - 10^2$ Pa
Průtok plynů/par monomeru	1 – 100 sccm*
Depoziční doba	1 – 30 min
Depoziční rychlost	0,1 – 10 mm h ⁻¹

*sccm (*standard cubic centimeters per minute*) – kubický centimetr za minutu při standardní teplotě a tlaku



Obr. 2.10: Závislost celkové depoziční rychlosti na řídicím parametru [26]

Na obr. 2.10 je znázorněna závislost depoziční rychlosti na řídicím parametru W/FM . Při nízkých hodnotách parametru, tedy v oblasti dostatečného množství monomeru (*monomer sufficient region*), kdy koncentrace aktivovaných částic je nižší než koncentrace monomeru, depoziční rychlost roste spolu s hodnotou parametru. V této oblasti podmínek jsou molekuly plynu podrobeny menší fragmentaci, mohou zůstat zachovány některé funkční skupiny. V přechodové oblasti (*competition region*) dochází k ustálení depoziční rychlosti na nejvyšší hodnotě, jedná se tedy o ideální podmínky pro depozici. Poté, v oblasti nedostatku monomeru (*monomer deficient region*), depoziční rychlost s rostoucím parametrem klesá. Při těchto podmínkách dochází k silné fragmentaci, a tedy i velkému přeuspořádání atomů. Parametr W/FM nezahrnuje podmínky, které popisují geometrický faktor a průběh průtoku monomeru v reaktoru. Přesný průběh závislosti naznačené na obr. 2.10, se tedy bude lišit i podle typu reaktoru [26, 28].

2.2.3 Technologie aparatury

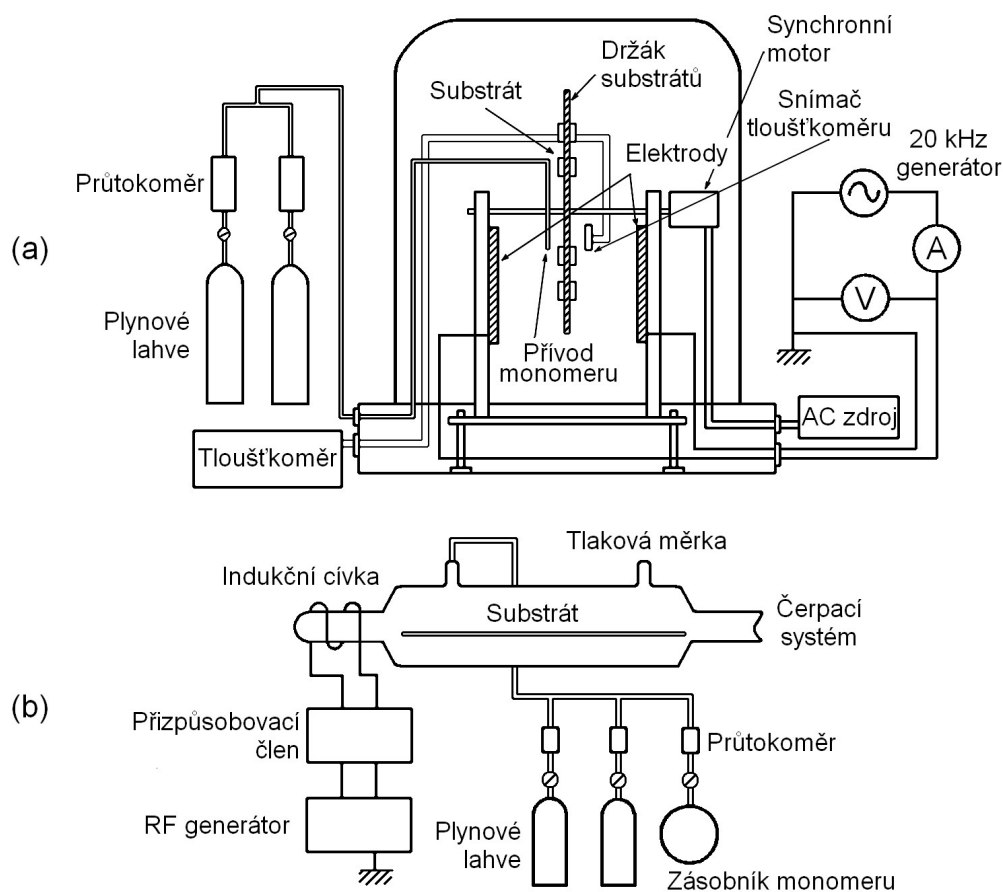
Pro dosažení plazmatického stavu hmoty musí být do systému z vnějšího zdroje dodávána energie potřebná k ionizaci atomů a molekul, přičemž tento stav lze udržet pouze za sníženého tlaku, řádově při jednotkách až stovkách pascalů. Z toho vyplývá požadavek na základní tři technologické prvky depozičních aparatur: zdroj energie, vakuový systém a reakční komora [28]. Další nezbytnou součástí jsou přívody pracovních plynů, v případě práce s kondenzovaným prekurzorem i vyvíječ par monomeru, ventily, průtokoměry a tlakové měrky. Za pomoci řídicí jednotky (počítače) je ovládáno nastavení energetického výkonu a průtoků a sledují se hodnoty tlaku. Vítanou avšak ne nezbytnou součástí jsou zabudované chemické analyzátory a tloušťkoměry, které umožňují během depozice analyzovat složení plazmatu nebo vznikajícího materiálu i měřit depoziční rychlost.

Běžným zdrojem energie pro ionizaci je elektrická energie s využitím stejnosměrného (*direct current*, DC), střídavého (*alternating current*, AC), případně i vysokofrekvenčního (audiofrekvence AF, radiofrekvence RF či mikrovlnná frekvence MF) střídavého proudu. Do reakční komory je přiváděna párovými terčovými elektrodami (kapacitně vázané plazma, obr. 2.11 (a)), nebo cívkou (indukčně vázané plazma, obr. 2.11 (b)) [28]. Mezi generátor a elektro-

dy je často umístěn přizpůsobovací člen, který slouží k automatické či manuální přesné úpravě parametrů výboje a omezení odraženého výkonu.

Čerpací systém bývá kombinací rotační olejové a difúzní vývěvy. Dnes jsou často používány i turbomolekulární vývěvy, které jsou schopné připravit ultravysoké vakuum (pod 10^{-8} Pa). Dosažení a udržení co nejvyššího vakua je nezbytné pro precizní přípravu plazmatického polymeru. Zbytkové plyny (vzduch, vodní pára) adsorbované na stěnách reakční komory významně ovlivňují chemické reakce při depozici [28, 29].

Reakční komora bývá většinou konstruována ze skla nebo korozi-vzdorné oceli. Tvar je volen s ohledem na manipulaci se substráty, tedy podle jejich velikosti, tvaru a počtu. Zvonové (obr. 2.11 (a)) nebo cylindrické komory jsou vhodné pro kusové, často plošné substráty, pro depozici na vlákna se využívají především tubulární komory (obr. 2.11 (b)) [28].



Obr. 2.11: Schémata depozičních aparatur: (a) zvonová konstrukce reakční komory s kapacitně vázaným plazmatem, otočným držákem substrátů a zabudovaným tloušťkoměrem, (b) tubulární konstrukce reakční komory s indukčně vázaným plazmatem [28]

2.2.4 Organokřemičité monomery

Organokřemičité monomery (prekurzory) jsou definovány jako molekuly sestávající z alespoň jednoho atomu křemíku a organických skupin, které mohou obsahovat atomy uhlíku, kyslíku, dusíku a vodíku. Obecně jsou to látky stabilní, netoxické a komerčně dostupné. Organokřemičité plazmové polymery vynikají svými optickými, mechanickými a elektrickými vlastnostmi, které vedly k rozvoji jejich aplikací v oblasti ochranných povlaků, vrstev odolných proti poškrábání, rovinných vodičů světla, dielektrických vrstev pro kondenzátory nebo intermeta-

lické izolace v integrovaných obvodech. Příklady organokřemičitanů běžně používaných jako monomery při plazmové polymeraci je uveden v tab. 2.6 [30].

Volbou prekurzoru s různým poměrem uhlíku a křemíku, tedy více organického či anorganického charakteru, je možné řídit fyzikálně-chemické vlastnosti rostoucí vrstvy. Díky této kombinaci atomů jsou organokřemičitany testovány jako kompatibilní přechodová vrstva mezi materiálem na bázi křemíku (skelná vlákna) a materiálem na bázi uhlíku (polymerní matrice). V důsledku rozdílného mechanismu (viz kap. 2.2.1) není plazmová polymerace omezena na běžné radikálové monomery s násobnou vazbou nebo zacyklením, nicméně vinylová skupina je velmi důležitá pro chemickou vazbu filmu s polyesterovými a vinylesterovými pryskyřicemi [28, 31].

Tabulka 2.6: Základní organokřemičité monomery a jejich typické depoziční podmínky [30]

Název a zkratka	Vzorec	Zdroj plazmatu	Rozsah tlaku (Pa)	Rozsah výkonu (W)	Zdroje dat
Hexametyldisiloxan HMDSO	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$	Radiofrekvenční, μW , nízkofrekvenční	10^{-1} – 10^2	3–100	[32–36]
Tetraetoxysilan TEOS	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{-O})_4\text{Si}$	Radiofrekvenční, μW , 13,56 MHz, indukčně vázané	10^{-1} – 10^2	3–100	[37–41]
Tetrametyldisiloxan TMDSO	$[\text{H-Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	Radiofrekvenční, μW , 13,56 MHz, indukčně vázané	1,3	25	[42]
Metyltrimetoxysilan TMOS	$\text{CH}_3\text{-Si}(\text{O-CH}_3)_3$	13,56 MHz, paralelní terčíky	14,7	300	[43]
Oktametylcyklotetrasiloxan OMCATS	$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_8$	13,56 MHz, kapacitně vázané odlehle plazma	1–10	14–200	[44]
Bis(trimetylsilyl)metan BTMSM	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH}_2$	13,56 MHz, indukčně vázané	1,3	50–150	[45]
Tetrametylsilan TMS	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	13,56 MHz, indukčně vázané	1,3	25	[42]
Tetravinylsilan TVS	$\text{Si}(\text{CH}_2=\text{CH})_4$	13,56 MHz, kapacitně vázané	0,1–4,4	0,05–10	[46]

2.2.5 Charakterizace tenkých vrstev

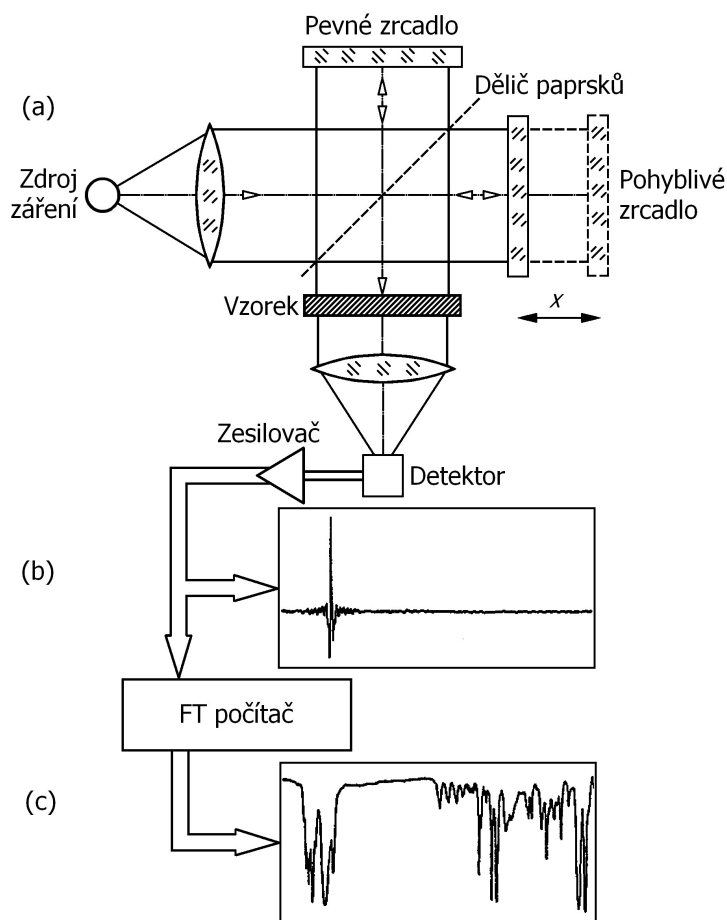
Základními vlastnostmi tenkých vrstev, které je dobré znát bez ohledu na konečnou aplikaci, jsou struktura a morfologie, chemické složení a tloušťka vrstvy. Kromě nich existuje řada vlastností specifických pro konkrétní aplikaci, např. tvrdost, adheze, vnitřní pnutí, elektrická vodivost, optické vlastnosti, smáčivost [47].

Způsobů a metod měření jednotlivých vlastností existuje široká škála. V této práci je pro určení chemického složení naneseného plazmového polymeru použita infračervená spektroskopie, tloušťka vrstvy je měřena pomocí kontaktní profilometrie a adheze k substrátu, důležitá pro kompozitní mezivrstvy, je zjišťována vrypovou zkouškou.

2.2.5.1 Infračervená spektroskopie

Infračervená (IČ) spektroskopie s Fourierovou transformací (*Fourier Transform Infrared*, FTIR) je univerzální nedestruktivní analytická metoda založená na principu sledování změn vibračně-rotačních energetických stavů molekul (v závislosti na jejich dipólovém momentu) vyvolaných interakcí látky (v pevné, kapalně či plynné fázi) s elektromagnetickým zářením v infračervené oblasti (vlnočet $12\,800\text{--}10\text{ cm}^{-1}$). Ke změně vibračně-rotačních stavů dochází v důsledku absorpce záření, přičemž jednotlivé funkční skupiny absorbují při specifických vlnových délkách (jen při frekvencích odpovídajících přirozeným vibracím molekuly) a to bez většího vlivu okolních vazeb [48, 49].

Největší výhodou FTIR spektrometru oproti technologiím bez FT je měření všech vlnových délek současně (za použití jednoho zdroje záření), což výrazně snižuje čas potřebný pro skenování spektra. To je umožněno pomocí Michelsonova interferometru (obr. 2.12 (a)), v němž dochází k rozdělení IČ paprsku na polopropustném zrcadle (děliči paprsků) do dvou na sebe kolmých směrů: na pevné a pohyblivé zrcadlo. Od těchto jsou paprsky odraženy zpět na sebe kolmých směrů: na pevné a pohyblivé zrcadlo. Posunem pohyblivého zrcadla se mění optick-



Obr. 2.12: Schéma FTIR: (a) Michelsonův interferometr, (b) interferogram, (c) IČ spektrum [50]

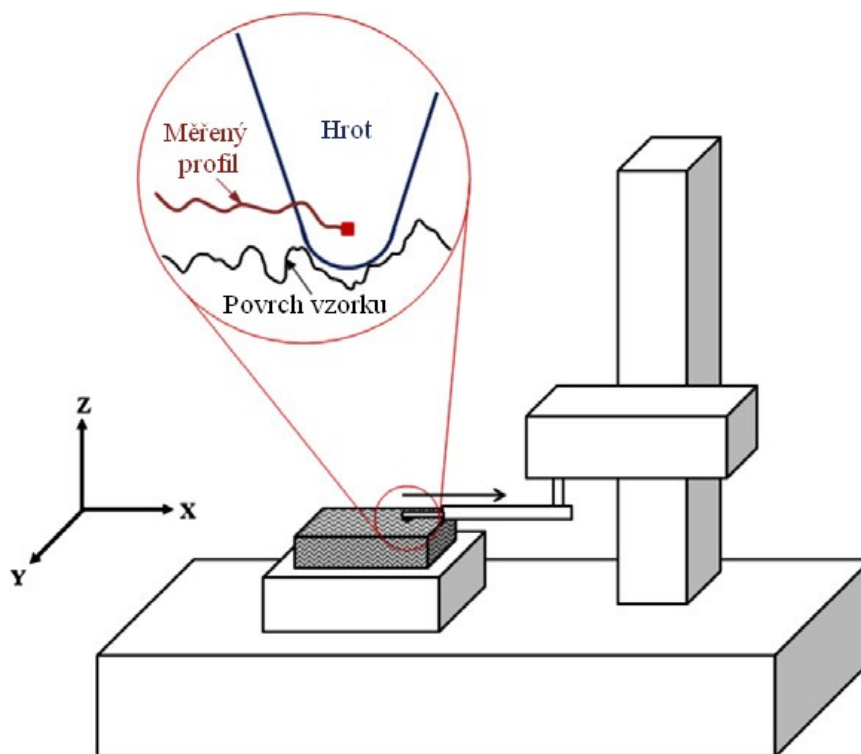
ká dráha jednoho paprsku. Sloučí-li se paprsky ve fázi, dochází ke konstruktivní interferenci (zesílení záření), pokud se setkají posunutě o liché násobky půlvln, jedná se o destruktivní interferenci (zeslabení záření). Nastavením polohy zrcadla (na obr. 2.12 rozmezí x) tedy lze regulovat tok záření (o jednotlivých vlnových délkách), které je dále směřováno na vzorek. Záznamem detekovaného signálu je interferogram (obr. 2.12 (b)), který zobrazuje intenzitu záření dopadajícího na detektor jako funkci polohy zrcadla x . Počítač neprodleně pomocí matematické Fourierovy transformace data převádí na IČ spektrum (obr. 2.12 (c)) [50–52].

Výstupem je tedy IČ spektrum zobrazující většinou závislost absorpance záření materiálem na vlnočetu. Poloha absorpčních pásů je pro každou látku charakteristická a proto lze FTIR použít pro kvalitativní analýzu (identifikaci látky porovnáním s knihovnou spekter). Plocha absorpčního pásu vypovídá o relativním množství vazeb absorbujících v této oblasti, jedná se tedy zároveň o kvantitativní analýzu [48, 53].

2.2.5.2 Kontaktní profilometrie

Kontaktní profilometrie (obr. 2.13) je jednoduchou přímou mechanickou metodou měření tloušťky vrstvy nanesené na substrát, založená na principu měření topografie. Diamantový hrot je definovanou silou přitlačen k povrchu vzorku, stolek se vzorkem se pohybuje v horizontální rovině (osy x a y). Vertikální poloha hrotu (osa z) se mění vlivem nerovností na povrchu vzorku, je analogicky snímána a digitálně zaznamenávána jako funkce horizontální pozice. V místě, kde byla vrstva ze substrátu odstraněna (např. seškrábnutím, odleptáním), odpovídá naměřený schod tloušťce vrstvy.

Fyzický kontakt s povrchem zajišťuje vysoké rozlišení (až jednotky nm), ale zároveň představuje hrozbu v podobě poškození vrstvy, pokud je velmi měkká, nebo znečištění hrotu. Na rozlišení má značný vliv velikost a tvar (poloměr zakřivení) hrotu (detail obr. 2.13) a volba skenovací rychlosti [54].

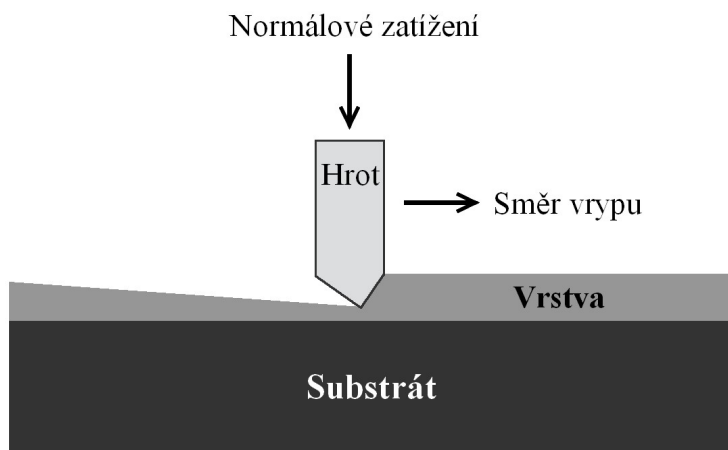


Obr. 2.13: Schematické znázornění kontaktní profilometrie [55]

2.2.5.3 Vrypová zkouška

Vrypová zkouška patří mezi destruktivní techniky pro posouzení míry adheze vrstev a povlaků k substrátu. Metoda (znázorněna na obr. 2.14) spočívá v pohybu diamantového hrotu (indentoru) po povrchu vzorku za současného (zpravidla lineárního) zvyšování normálové složky síly. Rychlost provedení vrypu a velikost zatěžovací síly se nastavují dle charakteru vrstvy a požadavků měření. S rostoucí silou hrot proniká hlouběji a postupně roste deformace materiálu. Výstupem měření je tzv. kritické normálové zatížení, tj. normálová složka síly dosažená v momentu delaminace (odtržení vrstvy od substrátu). Delaminace může být detekována mikroskopicky, akustickou emisí sondou, sledováním náhlé změny hloubky či frikčního koeficientu [56–61].

Na odezvu vrstvy a tedy i naměřenou hodnotu kritického zatížení (jenž je ukazatelem míry adheze vrstvy k substrátu) má vliv velké množství parametrů souvisejících jak s nastavením a podmínkami testu (rychlost zatěžování a pohybu indentoru, poloměr zakřivení hrotu, teplota, vlhkost...), tak i s vlastnostmi samotné vrstvy a substrátu (tvrdost, modul pružnosti, tloušťka a vnitřní pnutí vrstvy, drsnost povrchu...). Tuto skutečnost je nutné zohlednit nejen během vyhodnocování, ale už při výběru podmínek. Pro správné vyhodnocení a porovnávání výsledků je vhodné, aby co největší počet těchto faktorů byl při všech měřeních shodný [56, 62, 63].



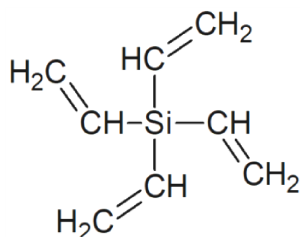
Obr. 2.14: Schematické znázornění vrypové zkoušky [64]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

3.1.1 Monomer a pracovní plyny

Jako organokřemičitý monomer pro plazmovou polymeraci byl použit **tetravinylsilan** (TVS, CAS: 1112-55-6) od výrobce Sigma Aldrich Co. Molární hmotnost: 136,27 g/mol, teplota varu: 130 °C, hustota (25 °C): 0,8 g/cm³, index lomu: 1,461, čistota: 97 %.



Argon 5,0 (čistota 99,999 %) od firmy Linde-gas byl použit na tlakovou charakterizaci aparatury, čištění komory a zajištění inertní atmosféry během vyhasínání radikálů.

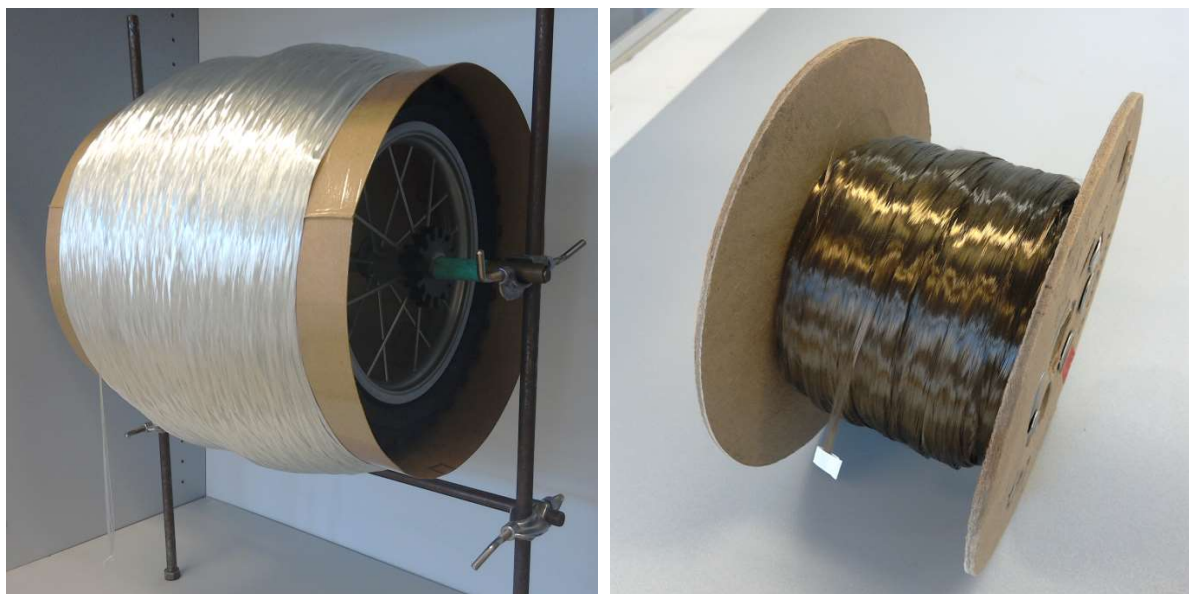
Kyslík 4,5 (čistota 99,995 %) od firmy Linde-gas byl použit pro předúpravu (očištění a aktivaci substrátu) i samotnou depozici ve směsi s TVS.

3.1.2 Substráty

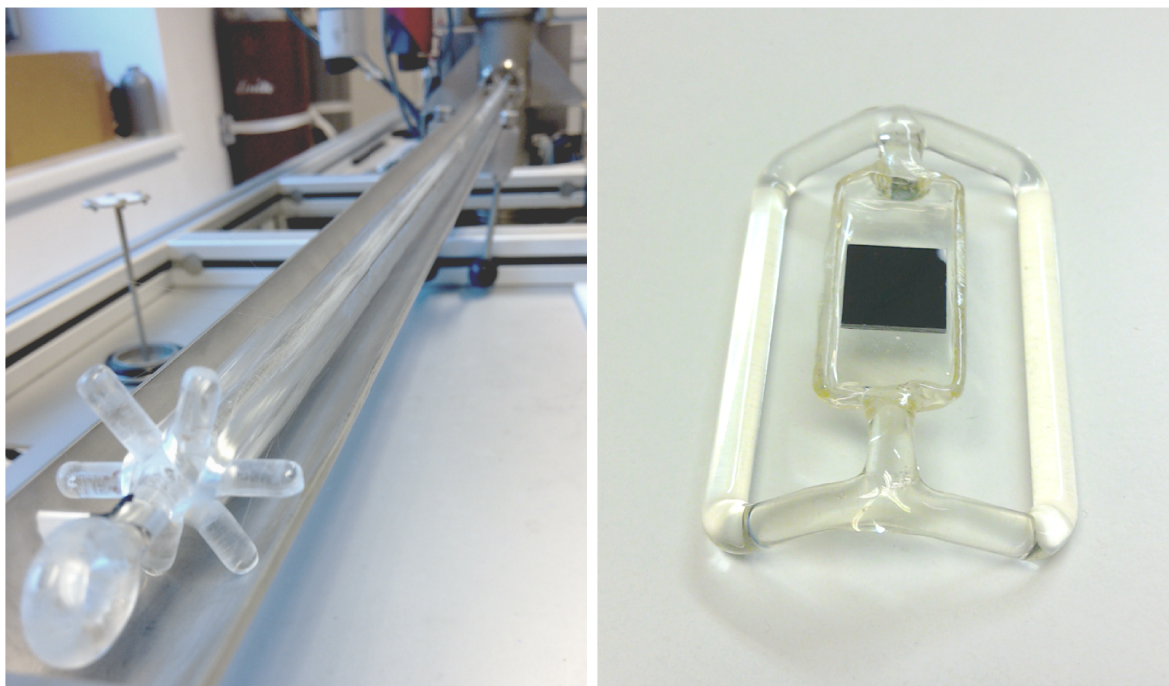
S ohledem na požadované analýzy byla depozice prováděna na dva typy substrátů: pro přípravu kompozitu byla použita vlákna a pro charakterizaci vrstvy rovinné křemíkové substráty (tzv. *wafery*).

3.1.2.1 Vlákná

Vlákná ze skla typu E bez povrchové úpravy ve formě rovingu (obr. 3.1) od výrobce Saint-Gobain Adfors CZ, s.r.o., Litomyšl, ČR. Střední průměr vláken cca 19 μm, jemnost 1 200 tex, svazek obsahuje 1 600 vláken. Modul pružnosti jednotlivých vláken byl stanoven na 68 ± 3 GPa a pevnost na 1,2 ± 0,2 GPa [65].



Obr. 3.1: Snímky rovingu skleněných (vlevo) a čedičových (vpravo) vláken



Obr. 3.2: Snímky růžice s navinutými vlákny (vlevo) a vaničky s waferem (vpravo)

Čedičová vlákna bez povrchové úpravy ve formě rovingu (obr. 3.1) od výrobce Mafic (Irsko). Průměr vláken 13 μm , jemnost 450 tex, svazek obsahuje 1274 vláken. Výrobce udává modul pružnosti 88–92 GPa, pevnost v tahu 3,1 GPa a tažnost 3,50 %.

Do reakční komory byla vlákna vkládána navinutá na skleněné růžici (obr. 3.2). Díky tomu bylo možné deponovat na dostatečné množství vláken k výrobě kompozitního vzorku (šest svazků o délce 94 cm), svazky byly přiměřeně napnuté a vzájemně oddělené.

3.1.2.2 Rovinné substráty

Pro účely charakterizace vrstvy pomocí FTIR, vrypové zkoušky i profilometrie byly použity IČ transparentní křemíkové substráty (ON Semiconductor Czech Republic s.r.o.) o rozměrech 10 \times 10 \times 0,6 mm. Na profilometrické měření byly použity také skleněné substráty (Paul Marienfeld GmbH & Co. KG, Německo) o rozměrech 10 \times 10 \times 1 mm.

Wafery byly očištěny destilovanou vodou a ethanolem v ultrazvukové čističce Transsonic T310/H od firmy Elma GmbH & Co KG, poté osušeny a uloženy v bezprašném prostředí. Do depoziční komory byly umísťovány ve skleněných vaničkách (obr. 3.2).

3.1.3 Matrice

Pro výrobu kompozitních vzorků byla použita nenasyčená polyesterová pryskyřice **POLY DS 183 B1** isoftalového typu od dodavatele Skolil Kompozit spol. s r.o., Praha. Obsah styrenu 33–37 %, viskozita v nevytvrzeném stavu 900–1 100 mPa·s, vybrané vlastnosti pryskyřice ve vytvrzeném stavu deklarované dodavatelem jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Vlastnosti POLY DS 183 B1 ve vytvrzeném stavu

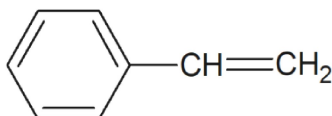
Vlastnost	Hodnota
Pevnost v ohybu (MPa)	130
Modul pružnosti v ohybu (MPa)	3700
Tvarová stálost za tepla ($^{\circ}\text{C}$)	86
Celkové objemové smrštění (%)	8,3

K rozpuštění pryskyřice při mytí použitého nádobí byl použit **aceton** (CAS: 67-64-1), od firmy Lach-Ner, s.r.o., Neratovice.

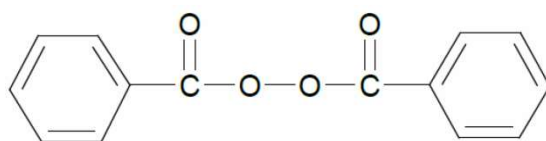
3.1.3.1 Aditiva

Během zpracování pryskyřice byla použita následující aditiva:

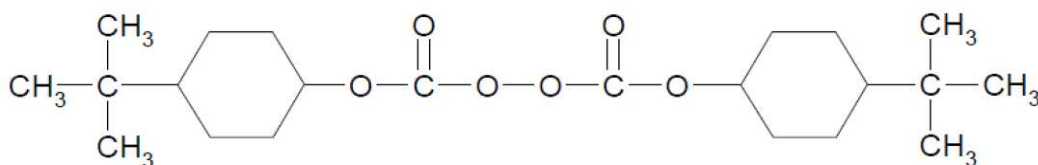
Síťovací činidlo **styren** (CAS: 100-42-5), od firmy Prefa Kompozity a.s., Brno.



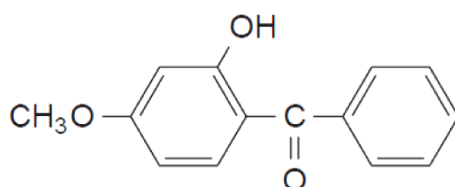
Vysokoteplotní iniciátor **Perkadox CH-50X** (dibenzoylperoxid, 50 % s dicyklohexyl ftalátem, CAS: 94-36-0). Výrobce: AkzoNobel Functional Chemicals, Amersfoort, Nizozemsko. Maximální skladovací teplota 25 °C.



Nízkoteplotní iniciátor **Perkadox 16** (di(4-terc-butylcyklohexyl)peroxydikarbonát (CAS: 15520-11-3). Výrobce: AkzoNobel Polymer Chemistry, Amersfoort, Nizozemsko. Maximální skladovací teplota 20 °C.



Absorbér UV-záření **Uvasorb MET** (2-hydroxy-4-methoxybenzofenon, CAS: 131-57-7). Výrobce: 3V Sigma S.p.A., Bergamo, Itálie.



Aditivum zlepšující smáčivost vláken za současného snížení viskozity pryskyřice **MOLD WIZ INT-PUL-24** (synergická směs organických mastných kyselin, esterů a aminových neutralizačních činidel). Výrobce: Axel Plastics Research Laboratories Inc., USA.

3.1.4 Forma na přípravu kompozitních vzorků

Forma pro přípravu kompozitního trámečku byla vyrobena z komerčního kaučuku Lukopren N 1522 od firmy Lučební závody a. s. Kolín. Jedná se o univerzální typ dvousložkového silikonového kaučuku pro výrobu forem s omezenou adhezí. Tepelná odolnost vytvrzené formy je -50 až 250 °C, lineární smrštění max. 0,3 %. Součástí balení je i Lukopren Katalyzátor N, jenž je 20% roztokem dimethylcínu neodekanoátu (CAS: 68928-76-7) v etylsilikátu (CAS: 78-10-4).

3.2 Plazmochemická depozice

Substráty byly povrchově upravovány metodou PECVD na aparatuře A4 (obr. 3.3, schematicky znázorněna na obr. 3.4). Tato aparatura byla zkonstruována pro účely testování tenkých vrstev na bázi TVS jakožto funkčních mezivrstev dlouhovláknových kompozitů.

3.2.1 Depoziční systém

Aparatura je opatřena synchronním čerpacím systémem Hicube 80 Eco od firmy Pfeiffer Vacuum, zahrnuje:

- turbomolekulární vývěvu Pfeiffer HiPace 80 (včetně chlazení): 1500 Hz, čerpací rychlost $66 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Ar), rozsah tlaků $2 \cdot 10^{-2}$ – 10^{-5} Pa,
- membránovou vývěvu Pfeiffer MVP 015: čerpací rychlost $0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$, rozsah tlaků: atm.–350 Pa.

Systém pro kontrolu a ovládání tlaku zahrnuje:

- motorický elektronicky ovládaný motýlkový ventil VAT 615 DN,
- pneumatický ventil VAT N 7557 ovládaný solenoidem,
- pneumatické ventily Pfeiffer AVC 016 PA ovládané solenoidy,
- kapacitní vakuometr Pfeiffer CMR 362 (měřící rozsah 1 – 10^4 Pa),
- kapacitní vakuometry Pfeiffer CMR 364 (měřící rozsah 10^{-2} – 110 Pa),
- širokorozsahové vakuometry Pfeiffer PKR 251 (měřící rozsah $5 \cdot 10^{-7}$ – 10^5 Pa),
- kapacitní vakuometr Leybold CTR 100 (měřící rozsah $0,13$ – 133 Pa),



Obr. 3.3: Snímek aparatury A4

- pirani vakuometr TPR 280 (měřící rozsah $5 \cdot 10^{-2} - 10^5$ Pa),
- kontrolér Leybold Capacitron DM 22,
- kontrolér Pfeiffer MaxiGauge TPG 256.

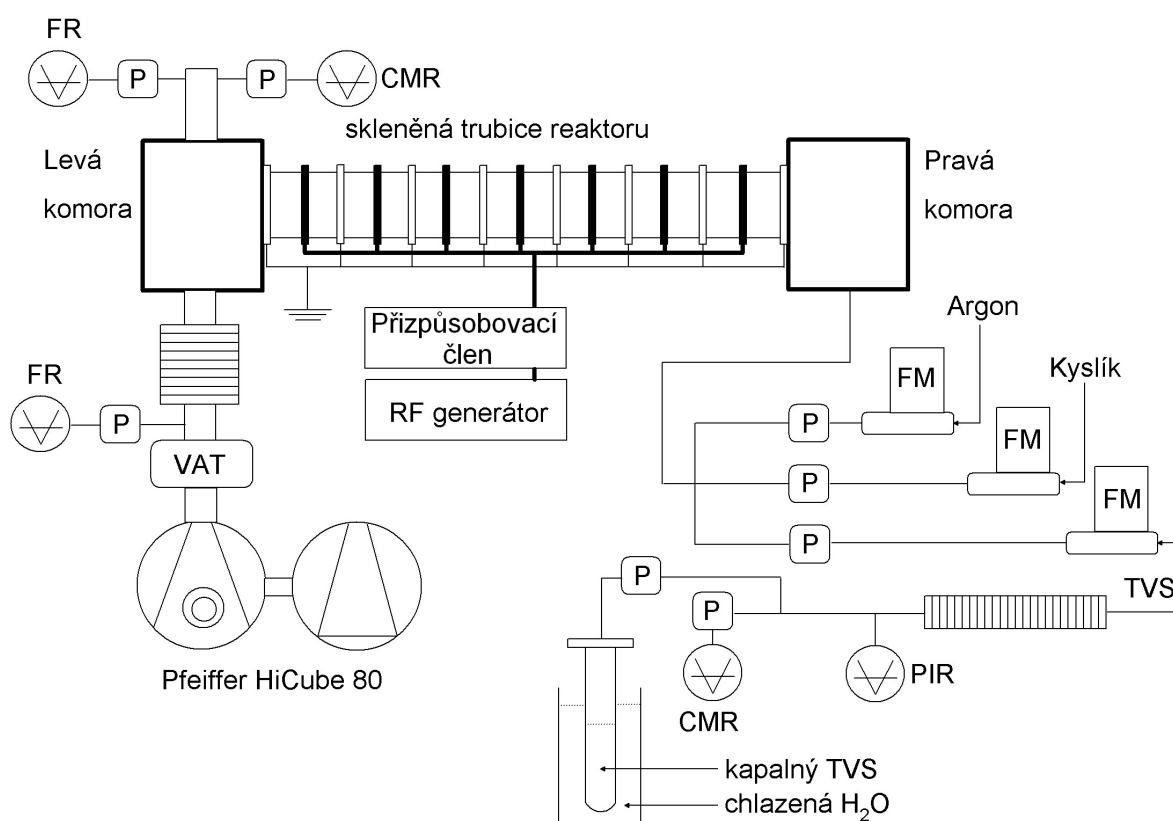
Zásobní nádobka s monomerem je chlazená ve vodní lázni s chladicím okruhem připojeným na termostat Krüss PT 31 s Peltierovými články. Dávkování všech plynů je řízeno elektronicky pomocí průtokoměrů. Systém pro dávkování zahrnuje:

- pneumatické ventily APtech AP 35405 ovládané solenoidy,
- hmotnostní průtokoměry Bronkhorst F-201CV (Ar, O₂),
- hmotnostní průtokoměr Bronkhorst F-201DV (TVS),
- kontroléry průtoku plynu.

Průtokoměr TVS je kalibrován na dusík, proto je nutné zadávat hodnoty průtoku přepočtené podle kalibrační závislosti. Ta byla vypočtena podle rovnice 3.1 z naměřených hodnot nárůstu tlaku v depoziční komoře.

$$F = \frac{60 \cdot 10^6}{101325} V \left(\frac{dp}{dt} \right)_V, \quad (3.1)$$

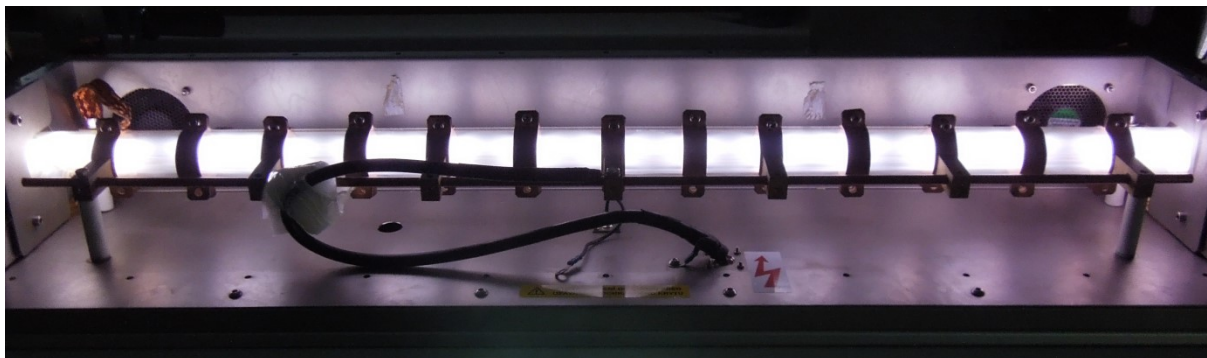
kde F [sccm] je skutečný průtok plynu, V [m³] je objem aparatury A4 (4,02 dm³ [66]) a $(dp/dt)_V$ je směrnice nárůstu tlaku při stálém objemu.



VAT - motorický ventil
P - pneumatický ventil
CMR - kapacitní měrka

PIR - měrka Pirani
FR - full range měrka
FM - průtokoměr

Obr. 3.4: Schéma aparatury A4



Obr. 3.5: Snímek kapacitně vázaného plazmatu v reakční komoře

Reakční komora je rozměrově uzpůsobena pro dostatečné množství vláken k výrobě série kompozitních testovacích těles, je možné deponovat i na rovinné substráty. Je tvořena trubicí z pyrexového skla (SIMAX, Merci, s.r.o.) o vnitřním průměru 40 mm a délce 1 m. Komoru po celé délce v pravidelných rozstupech obepíná sedm živých a šest uzemněných elektrod, konce trubice jsou izolovány uzemněnými clonami. Elektrody udržují kapacitně vázané plazma s centrem výboje v podélné ose středu trubice (obr. 3.5).

Generaci plazmatu zajišťuje RF (13,56 MHz) generátor Advanced Energy Cesar 1310 s volitelným výkonem v rozsahu 1–1 000 W. Je možné volit mezi kontinuálním a pulzním režimem výboje s rozsahem frekvence pulzů 1–30 000 Hz a poměrem času zapnutého (t_{on}) a vypnutého (t_{off}) výboje 1:1 až 1:99, přičemž nejkratší možná doba pulzu je 1 ms. Dle zvolených podmínek lze v pulzním režimu dosáhnout maximálního výkonu 500 W, efektivní výkon je dán rovnicí 3.2. Generátor je doplněn o automatickou ladící jednotku (přizpůsobovací člen), která může být ovládána i plně manuálně, s wattmetry detekujícími postupný a odražený výkon (s omezením na maximální odražený výkon 200 W).

$$P_{eff} = P_{total} \frac{t_{on}}{(t_{on} + t_{off})}, \quad (3.2)$$

kde P_{total} [W] je celkový dodaný výkon, t_{on} [s] je časový úsek se zapnutým výbojem a t_{off} [s] časový úsek s vypnutým výbojem.

3.2.2 Postup depozice

Substrát byl umístěn do reakční komory, reaktor byl uzavřen od vnější atmosféry a vyčerpán na základní vakuum $2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-4}$ Pa. Byl otevřen přívod TVS, páry monomeru byly odpuštěny na tlak cca 1 000 Pa na vyvíječi a přívod monomeru byl uzavřen. Byla upravena pozice hlavního VAT ventilu tak, aby při průtoku 10 sccm Ar bylo v komoře dosaženo tlaku 5,7 Pa, poté byl přívod Ar vypnut. V této pozici byl ventil ponechán po celou dobu manipulace s pracovními plyny.

Kyslíková předúprava proběhla za průtoku 10 sccm O₂ a podmínek kontinuálního výboje 30 W po 10 min v případě rovinných substrátů nebo 100 W po 30 min v případě vláken. Neprodleně po zapnutí výboje byl odražený výkon manuálně vyladěn na minimální (ideálně nulovou) hodnotu. Po uplynutí doby předúpravy byl vypnut výboj i přívod O₂.

Byl nastaven požadovaný průtok TVS, případně i O₂, a parametry výboje (konkrétní podmínky jednotlivých depozic jsou uvedeny v tab. 3.2–3.4). Výboj byl spuštěn a opět neprodleně vyladěn. Po uplynutí požadované doby byl výboj vypnut a průtoky plynů uzavřeny.

Z důvodu pozvolného vyhasínání radikálů bylo vpuštěno 10 sccm Ar po dobu 60 min. Poté byl přívod Ar uzavřen, hlavní VAT ventil byl plně otevřen a vzorek byl ponechán v aparatuře pod vakuem do druhého dne, jednalo-li se o vzorek k určení depoziční rychlosti pak jen 60 min.

Aparatura byla zavzdušněna a otevřena, vzorek byl vyjmut a následně zpracován dle požadované analýzy. Před vložením dalšího substrátu byla reakční komora mechanicky očištěna.

Tabulka 3.2: Depoziční podmínky vzorků skleněných rovinných substrátů

Číslo vzorku	Pozice v komoře	Kyslíková předúprava			Depozice			
		Průtok O ₂ (sccm)	Výkon (W)	Čas (min)	Průtok TVS (sccm)	Průtok O ₂ (sccm)	Výkon (W)	Čas (min)
A4309	A	10	30	10	6,0	0,0	30	5
A4310	G							
A4311	N							
A4312	O							
A4313	U							
A4314	AA							
A4303	A	10	30	10	4,0	2,0	30	5
A4304	G							
A4305	N							
A4306	O							
A4307	U							
A4308	AA							
A4297	A	10	30	10	3,5	2,5	30	5
A4298	G							
A4299	N							
A4300	O							
A4301	U							
A4302	AA							
A4291	A	10	30	10	2,9	3,1	30	5
A4292	G							
A4293	N							
A4294	O							
A4295	U							
A4296	AA							
A4285	A	10	30	10	2,3	3,7	30	5
A4286	G							
A4287	N							
A4288	O							
A4289	U							
A4290	AA							
A4279	A	10	30	10	1,7	3,7	30	5
A4280	G							
A4281	N							
A4282	O							
A4283	U							
A4284	AA							
A4378	A	10	30	10	4,0	2,0	15	5
A4379	G							
A4380	N							
A4381	O							

Číslo vzorku	Pozice v komoře	Kyslíková předúprava			Depozice			
		Průtok O ₂ (sccm)	Výkon (W)	Čas (min)	Průtok TVS (sccm)	Průtok O ₂ (sccm)	Výkon (W)	Čas (min)
A4382	U	10	30	10	4,0	2,0	15	5
A4383	AA							
A4384	A	10	30	10	3,5	2,5	15	5
A4385	G							
A4386	N							
A4387	O							
A4388	U							
A4389	AA							
A4390	A	10	30	10	2,9	3,1	15	5
A4391	G							
A4392	N							
A4393	O							
A4394	U							
A4395	AA							
A4360	A	10	30	10	4,0	2,0	10	5
A4361	G							
A4362	N							
A4363	O							
A4364	U							
A4365	AA							
A4366	A	10	30	10	3,5	2,5	10	5
A4367	G							
A4368	N							
A4369	O							
A4370	U							
A4371	AA							
A4372	A	10	30	10	2,9	3,1	10	5
A4373	G							
A4374	N							
A4375	O							
A4376	U							
A4377	AA							
A4342	A	10	30	10	4,0	2,0	5	5
A4343	G							
A4344	N							
A4345	O							
A4346	U							
A4347	AA							
A4348	A	10	30	10	3,5	2,5	5	5
A4349	G							
A4350	N							
A4351	O							
A4352	U							
A4353	AA							
A4354	A	10	30	10	2,9	3,1	5	5
A4355	G							
A4356	N							
A4357	O							
A4358	U							
A4359	AA							

Tabulka 3.3: Depoziční podmínky vzorků křemíkových rovinných substrátů

Číslo vzorku	Pozice v komoře	Kyslíková předúprava			Depozice			
		Průtok O ₂ (sccm)	Výkon (W)	Čas (min)	Průtok TVS (sccm)	Průtok O ₂ (sccm)	Výkon (W)	Čas (s)
A4317	G	10	30	10	6,0	0,0	30	45
A4318	G	10	30	10	4,0	2,0	30	125
A4319	G	10	30	10	3,5	2,5	30	158
A4320	G	10	30	10	2,9	3,1	30	259
A4321	G	10	30	10	2,3	3,7	30	300
A4322	G	10	30	10	1,7	4,3	30	681
A4409	O	10	30	10	4,0	2,0	15	48
A4410	O	10	30	10	3,5	2,5	15	66
A4411	O	10	30	10	2,9	3,1	15	80
A4406	O	10	30	10	4,0	2,0	10	52
A4407	O	10	30	10	3,5	2,5	10	64
A4412	A	10	30	10	3,5	2,5	10	53
A4413	AA	10	30	10	3,5	2,5	10	18
A4408	O	10	30	10	2,9	3,1	10	65
A4403	O	10	30	10	4,0	2,0	5	73
A4404	O	10	30	10	3,5	2,5	5	68
A4405	O	10	30	10	2,9	3,1	5	88
A4399	O	10	100	30	4,0	0,0	2	204
A4400	O	10	30	10	4,0	0,0	2	204
A4401	O	10	10	10	4,0	0,0	2	204

Tabulka 3.4: Depoziční podmínky vzorků vláken

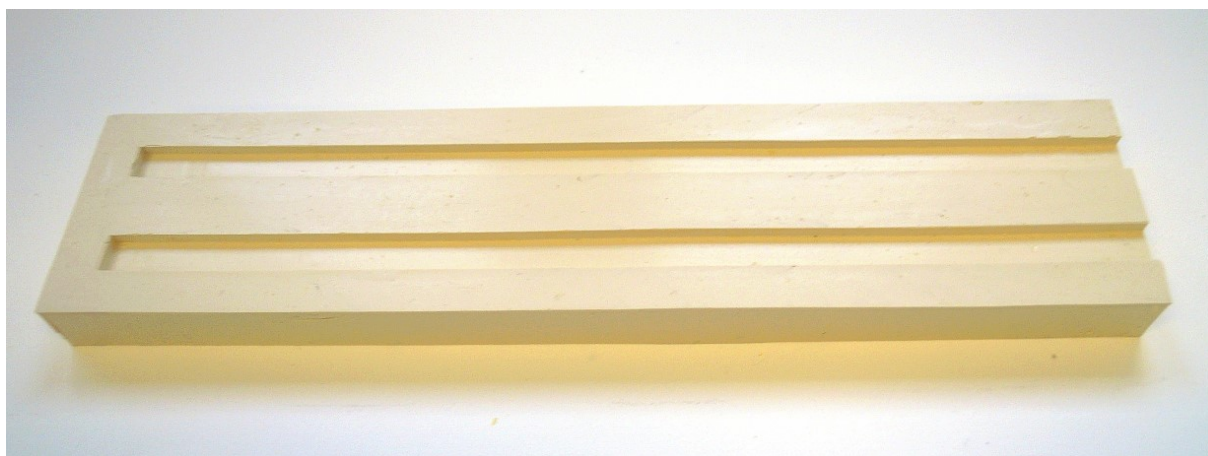
Číslo vzorku	Druh vláken	Kyslíková předúprava			Depozice			
		Průtok O ₂ (sccm)	Výkon (W)	Čas (min)	Průtok TVS (sccm)	Průtok O ₂ (sccm)	Výkon (W)	Čas (s)
A4326	Skleněná	10	100	30	6,0	0,0	30	68
A4327	Skleněná	10	100	30	4,0	2,0	30	190
A4328	Skleněná	10	100	30	3,5	2,5	30	240
A4329	Skleněná	10	100	30	2,9	3,1	30	390
A4330	Skleněná	10	100	30	2,3	3,7	30	450
A4331	Skleněná	10	100	30	1,7	4,3	30	1020
A4420	Skleněná	10	100	30	4,0	2,0	15	88
A4421	Skleněná	10	100	30	3,5	2,5	15	110
A4422	Skleněná	10	100	30	2,9	3,1	15	160
A4417	Skleněná	10	100	30	4,0	2,0	10	78
A4418	Skleněná	10	100	30	3,5	2,5	10	96
A4419	Skleněná	10	100	30	2,9	3,1	10	110
A4414	Skleněná	10	100	30	4,0	2,0	5	125
A4423	Skleněná	10	100	30	3,5	2,5	5	105
A4416	Skleněná	10	100	30	2,9	3,1	5	132
A4341	Skleněná	10	100	30	4,0	0,0	2 (pulz)	420
A4335	Čedičová	10	100	30	4,0	0,0	2 (pulz)	840
A4336	Čedičová	10	100	30	4,0	2,0	2 (pulz)	840
A4337	Čedičová	10	100	30	4,0	2,9	2 (pulz)	840
A4333	Čedičová	10	100	30	4,0	4,3	2 (pulz)	840
A4338	Čedičová	10	100	30	4,0	6,2	2 (pulz)	840
A4339	Čedičová	10	100	30	4,0	10,0	2 (pulz)	840

3.3 Laboratorní příprava vzorků

3.3.1 Příprava formy na kompozitní vzorky

Dostatečné množství lukoprenu (cca 300 g) bylo odlito do PE kelímku a skleněnou tyčinkou rozmícháno. Byla přidána 3 hm. % katalyzátoru a směs byla důkladně homogenizována. Následně byla odlita forma se dvěma komorami o rozměrech $3 \times 10 \times 250$ mm a vytvrzena za laboratorních podmínek. Hotová forma je zobrazena na obr. 3.6.

V jedné formě je možné vyrobit kompozit opakovaně, ale pouze v omezeném počtu. Při vytvrzování vzorků za zvýšené teploty dochází drobné destrukci forem, po několika cyklech je destrukce patrná také na zhotoveném kompozitu



Obr. 3.6: Snímek formy na kompozitní trámečky

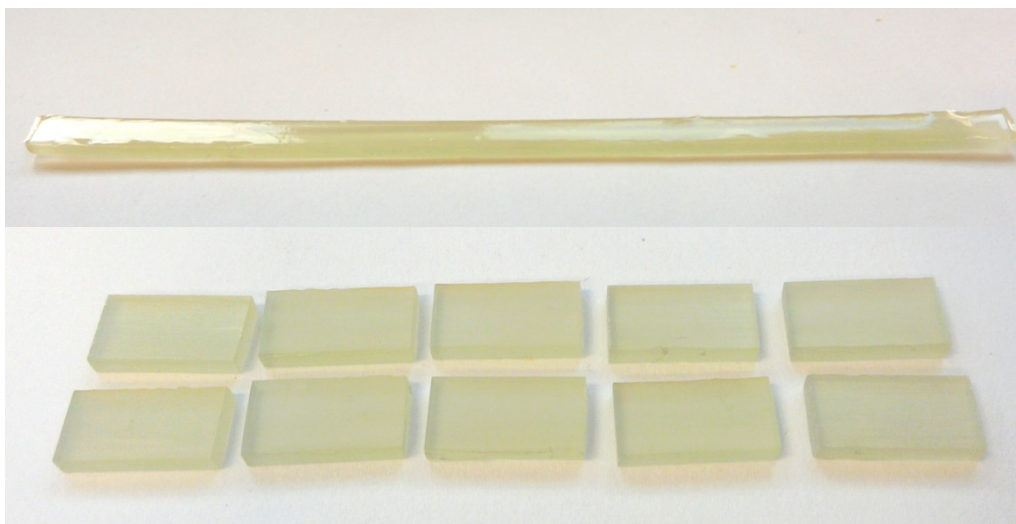
3.3.2 Příprava kompozitních vzorků

Dostatečné množství pryskyřice (cca 30 g) bylo odlito do PE kelímku a smícháno s předem připravenou směsí aditiv, hmotnostní poměry jsou uvedeny v tabulce 3.5. Směs byla důkladně homogenizována a poté v uzavřeném kelímku 30 min ponechána v klidu kvůli uvolnění vmíchaných vzduchových bublin.

Tabulka 3.5: Složení matriční pryskyřice pro přípravu kompozitních vzorků

Složka	hm. %
POLY DS 183 B1	96,1
Styren	2,0
Perkadox CH-50X	1,0
MOLD WIZ INT-PUL-24	0,5
Uvasorb MET	0,2
Perkadox 16	0,2

Jednotlivé svazky vláken byly pro snazší manipulaci u obou krajů růžice oblepeny lepicí páskou a odstřiženy. Do komory formy bylo injekční stříkačkou nadávkováno přiměřené množství pryskyřice. Byla provedena kvartace svazku opakovaným přeložením a rozstřížením, zároveň byly odstřiženy konce s páskou a uschovány v označeném sáčku na vzorky. Takto zkrácený svazek vláken (na délku cca 210 mm) byl vložen do pryskyřice ve formě a důkladně prosycen. Během smáčení bylo dbáno také na to, aby se vlákna nekřížila, v případě potřeby byla šetrně vyrovnána.



Obr. 3.7: Snímky kompozitního vzorku před řezáním a broušením (nahore) a po něm (dole)

Jakmile přítomné množství pryskyřice již nebylo dostatečné pro prosycení dalšího svazku, byl zbytek pryskyřice z formy odstraněn. Postup byl opakován, dokud nebyla zabudována všechna vlákna. Před vytvrzením byl otevřený konec formy zaslepen zátkou a komora byla mírně přeplněna pryskyřicí z důvodu vyrovnání objemového smrštění při vytvrzování.

Připravený trámeček byl vytvrzen v laboratorní sušárně za procesu s těmito režimy:

- Nárůst na teplotu 45 °C za 5 minut
- Výdrž při 45 °C po 30 minut
- Nárůst na teplotu 100 °C za 30 minut
- Výdrž při 100 °C po 30 minut
- Nárůst na teplotu 140 °C za 30 minut
- Výdrž při teplotě 140 °C po 60 minut
- Pozvolné ochlazení na laboratorní teplotu

Současně se vzorkem byl vytvrzen i zbytek pryskyřice kvůli jeho bezpečné likvidaci.

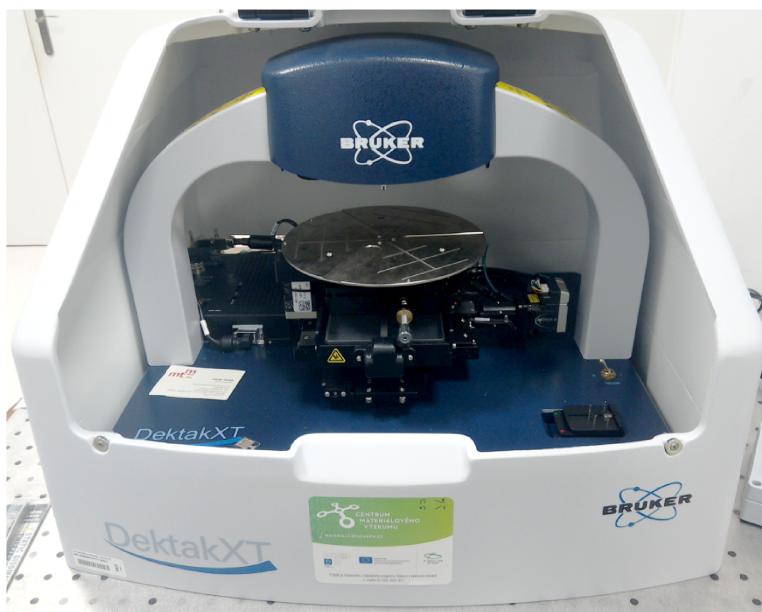
Vytvrzený kompozitní trámeček (obr. 3.7) byl nařezán na 20 mm dlouhé dílčí trámečky, které byly zbroušeny na metalografické brusce za mokra na délku $18,00 \pm 0,30$ mm a v ocelovém přípravku na požadovanou tloušťku $3,00 \pm 0,15$ mm. Takto připravená tělíska byla osušena v sušárně a uložena do označeného sáčku na vzorky.

3.4 Testovací metody

Vrstvy byly deponovány nejprve na rovinné substráty, aby mohla být charakterizována rychlost jejich růstu (depoziční rychlost), složení a adheze k substrátu. Poté byla depozice za totožných podmínek provedena na vlákna, z nichž byl následně připraven kompozitní vzorek a ten mechanicky testován pro posouzení míry adheze na rozhraní výztuže a matrice.

3.4.1 Profilometrie

Profilometrické měření tloušťky vrstvy nanesené na rovinné substráty proběhlo na přístroji Dektak XT od firmy Bruker (obr. 3.9) za použití softwaru Vision 64. Bylo měřeno v módu *hills and valleys* s hrotem o poloměru 12,5 µm a zátěži 2 mg.

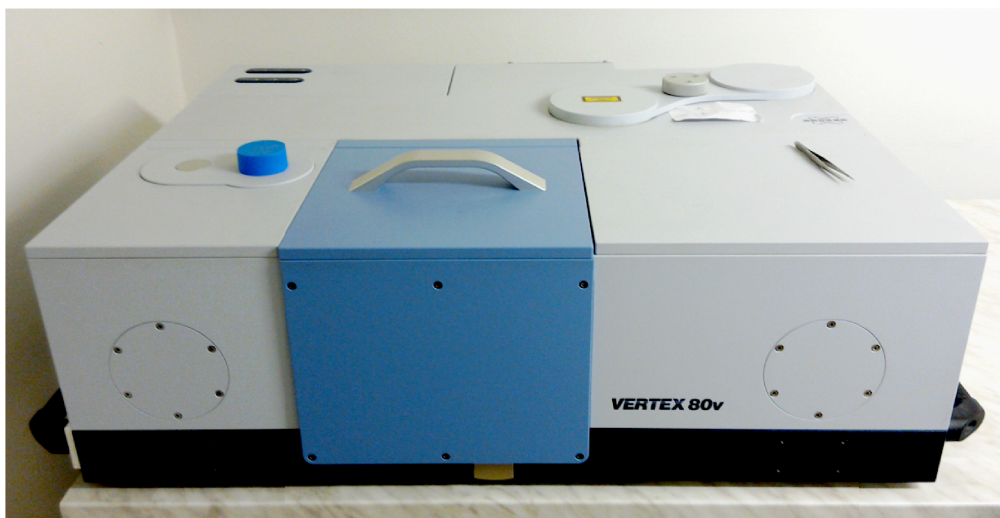


Obr. 3.9: Snímek profilometru Dektak XT (Bruker)

Mechanickým odstraněním malé plochy vrstvy (vryp tupým nástrojem) byl na více místech vzorku odkryt povrch substrátu. Poté byla na profilometru změřena topografie vzorku, opět na více místech. Tloušťka nadeponované vrstvy byla vyhodnocena jako průměrná hodnota výškového rozdílu mezi povrchem vrstvy a odkrytého substrátu. Zjištěné tloušťky byly použity při vyhodnocování ostatních analýz, ale také k určení depoziční rychlosti při daných podmínkách.

3.4.2 Infračervená spektrometrie

Měření chemického složení nanášených vrstev proběhlo na plně digitálním FTIR spektrometru Vertex 80v (obr. 3.10) od firmy Bruker Optics, opatřeném Michelsonovým interferometrem UltraScanTM s optickými prvky: KBr lamač paprsků, DLaTGS detektor a zdroj MIR (střední infračervená oblast) záření ($8\,000\text{--}350\text{ cm}^{-1}$). Ovládání všech funkcí spektrometru je zajištěno skrze software OPUS za pomoci pneumatických ventilů. Zařízení pracuje pod vakuem (160 Pa) zajištěném bezolejovou rotační vývěvou. Vzorek je během měření umístěn v ko-



Obr. 3.10: Snímek FTIR spektrometru Vertex 80v

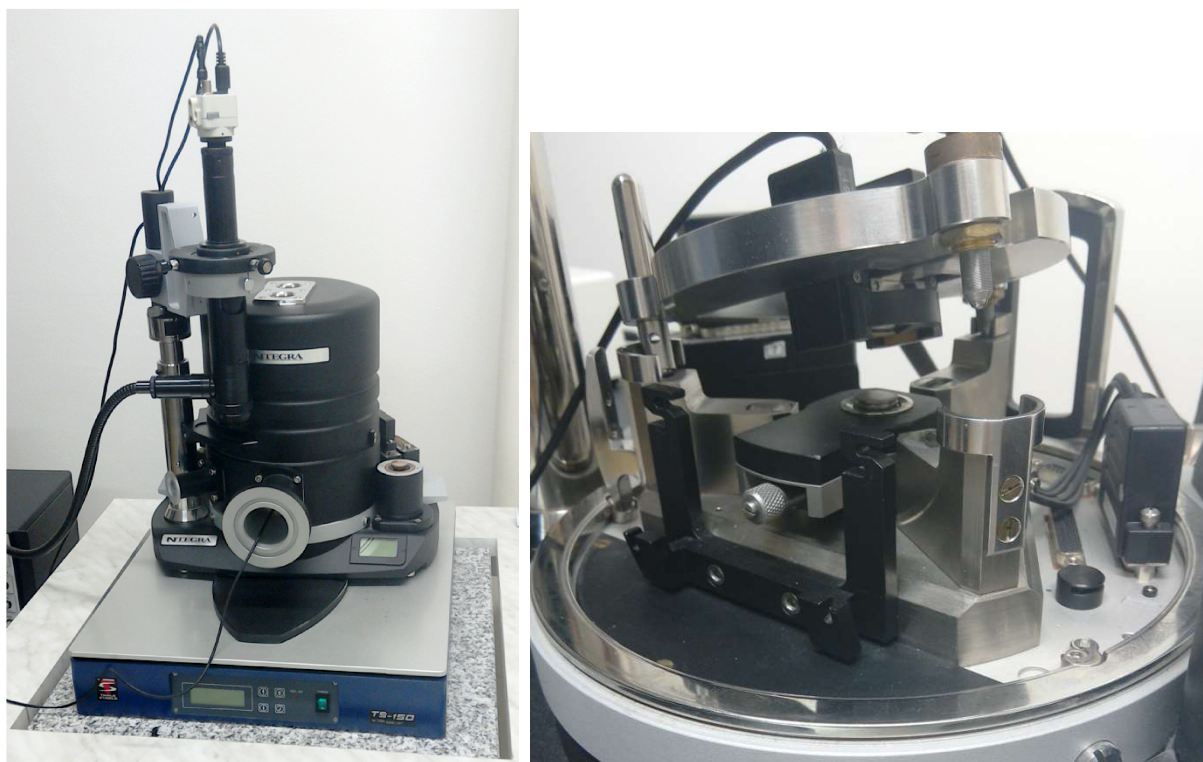
moře separované od optického zařízení, z důvodu zamezení kontaminace vzdušnou vlhkostí je komora zapouštěna pomocí vzduchového kompresoru s vestavěnou sušičkou JUN-AIR. Technologie Bruker Optics DigiTect™ zajišťuje kvalitní rozlišení a spolehlivé výsledky.

Prázdná komora byla vyčerpána, následně byla změřena odezva naprázdno, tzv. pozadí. Komora byla zapuštěna vzduchem, křemíkový substrát s nanesenou vrstvou byl uložen do držáku, komora byla uzavřena a opět vyčerpána. Po dosažení potřebného vakua (cca 1 h) bylo spuštěno měření v rozsahu $4\,000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, s rozlišením 4 cm^{-1} a 256 násobným počtem skenů. Po ukončení měření byla komora zapuštěna, vzorek vyjmut a uložen do označené krabičky na substráty.

Data byla převedena do vyhodnocovacího softwaru IRBAS. Ze spektra byla odečtena dříve naměřená odezva samotného křemíkového substrátu. Byla zadána tloušťka vrstvy a následně odečteno pozadí. Získaná závislost absorpance na vlnočetu byla vyhodnocena vyhledáním funkčních skupin v tabulkách dle vlnových délek jejich absorpce. Data i z nich vytvořený graf (spektrum) byly uloženy

3.4.3 Vrypová zkouška

Měření vrypové zkoušky bylo prováděno diamantovým kónickým hrotem se zakřivením $1\text{ }\mu\text{m}$ od firmy Hysitron, testy probíhaly na skenovacím sondovém mikroskopu NTEGRA Prima/Aura od firmy NT-MDT (obr. 3.11) s ovládacím programem Nova, v kombinaci se speciální indentační hlavou TriboScope TS-75 od firmy Hysitron Inc. (dnes Bruker), která je ovládána pomocí programu TriboScan 8.0. Hlavní součástí měřicí hlavy je citlivý kapacitní 2D převodník, který umožňuje pohybovat nosníkem s hrotem v osách x a z současně při zachování minimálního šumu. Maximální použitelné zatížení pro vrypovou zkoušku je 10 mN .



Obr. 3.11: Snímky sondového mikroskopu NTEGRA Prima/Aura: celkový pohled (vlevo) a detail měřicího prostoru (vpravo)

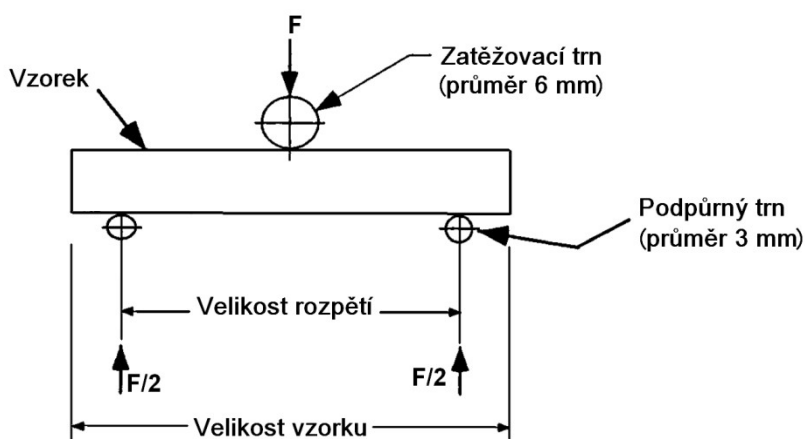
Substrát s vrstvou tloušťky cca 100 nm byl přilepen na ocelovou podložku a umístěn na magnetický podstavec skeneru s kapacitními senzory. Na základní jednotku mikroskopu byla umístěna indentační hlava a připojena k řídicí elektronice. Byla spuštěna kalibrace převodníku pro pohyb v osách x a z . V ovládacím programu byla zvolena metoda provedení vrypu za postupného zvyšování normálové složky síly od 0 mN po stropní hodnotu 6 mN, délka vrypu 10 μm . Pomocí indentačního hrotu byl skenován povrch vzorku o ploše $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ v kontaktním módu a bylo vybráno vhodné místo pro provedení vrypů. Na této ploše bylo provedeno pět vrypů, poté byla plocha přeskenována znovu. Postup byl opakován na jiné ploše.

Výstupem měření jsou informace o časových změnách normálových a laterálních sil, normálového a laterálního posunu a také o frikčním koeficientu, definovaném jako poměr mezi laterální a normálovou silou. V softwaru TriboScan 8.0 byla určena hodnota kritického normálového zatížení jako síla, která odpovídá první výrazné fluktuaci laterální složky síly, což koreluje se selháním adheze vrstvy. Posuzování adheze pomocí kritického normálového zatížení je pouze semikvantitativní, pro srovnávací účely však postačuje.

3.4.4 Smykový test krátkých trámečků

Smykový test krátkých trámečků (*short-beam shear test*) byl prováděn pro posouzení míry adheze mezi polymerní matricí a vláknovou výztuží podle normy ASTM D 2344/D 2344M.

Při tomto testu je vzorek kompozitu namáhán třibodovým ohybem za použití velmi malého rozpětí podpůrných trnů (viz obr. 3.12), tím se eliminuje vliv ohybové deformace a je možné měřit pevnost krátkého trámečku (*short-beam strength*). Velikost smykového napětí je přímo úměrná působící síle a nezávislá na vzdálenosti podpěr [25]. Rozpětí podpěr je normou dáno jako čtyřnásobek tloušťky vzorku s přesností $\pm 0,3$ mm, zároveň by měl vzorek na obou koncích přesahovat podpěry alespoň o velikost své tloušťky. Zatěžovací trn je umístěn uprostřed mezi podpěrami s přesností $\pm 0,3$ mm [67].



Obr. 3.12: Schéma smykového zatížení plochého laminátu [67]

3.4.4.1 Průběh testování a vyhodnocení

Měření proběhla na univerzálním testovacím zařízení Zwick Z010/TH2A (Zwick GmbH & Co, Ulm, Německo, obr. 3.13) za laboratorních podmínek. Hardware (čelisti, siloměrná hlava) i software (podmínky testu, záznam hodnot) byly nastaveny v souladu s normou. Digitálním posuvným měřítkem Absolute Digimatic Caliper (Mitutoyo Ltd., U.K.) byly s přesností $\pm 0,005$ mm změřeny rozměry zkušebního tělesa, to bylo poté označeno číslem, umístěno na

podpůrné trny a vycentrováno. Deformace zatěžovacím trnem proběhla za konstantní rychlosti posunu trnu. Po ukončení měření bylo deformované tělísko uloženo zpět do sáčku na vzorky a postup byl opakován s dalším nepoškozeným vzorkem.

Měření proběhlo za těchto podmínek:

- Rozměr vzorků: $l = 18 \text{ mm}$, $b = 10 \text{ mm}$, $d = 3 \text{ mm}$
- Počet vzorků v sérii: 8
- Rozpětí podpůrných trnů: $L = 13 \text{ mm}$
- Poloměr trnů: $R_1 = 3 \text{ mm}$ (zatěžovací), $R_2 = 1,5 \text{ mm}$ (podpůrné)
- Měřicí hlava: 10 kN
- Předzatížení: 20 N
- Rychlost zatěžování: 1 mm/min
- Ukončení zkoušky: pokles o 30 % F_{\max} nebo pokud dojde k porušení tělesa.

Z naměřených dat byla vypočtena pevnost testovaných tělísek dle rovnice 3.3. Zároveň byl při vyhodnocování brán zřetel také na stav vzorku po ukončení testu.

$$T = \frac{3 \cdot F_{\max}}{4 \cdot b \cdot d}, \quad (3.3)$$

kde T [MPa] je pevnost krátkého trámečku, F_{\max} [N] je maximální dosažená síla a b a d [mm] jsou šířka a tloušťka vzorku.

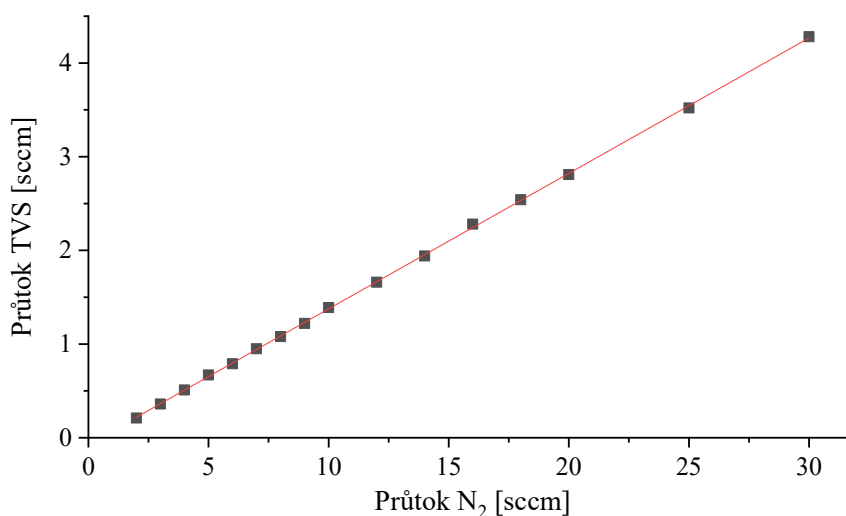


Obr. 3.13: Snímek testovacího zařízení Zwick

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakterizace aparatury A4 a depozičních podmínek

Před přípravou vzorků byla provedena charakterizace aparatury a podmínek depozice. Na základě tlakových změn při vpouštění TVS byla podle rovnice 3.1 stanovena kalibrační závislost (obr. 4.1) reálného průtoku TVS na nastaveném průtoku N_2 , na nějž je průtokoměr kalibrován od výrobce. Při nižších hodnotách byly průtoky měřeny v kratších intervalech z důvodu ověření přesnosti dávkování. Z grafu je patrné, že v měřeném rozsahu je tato závislost lineární, vzhledem k tomu nebylo nutné více omezit rozsah dávkování.



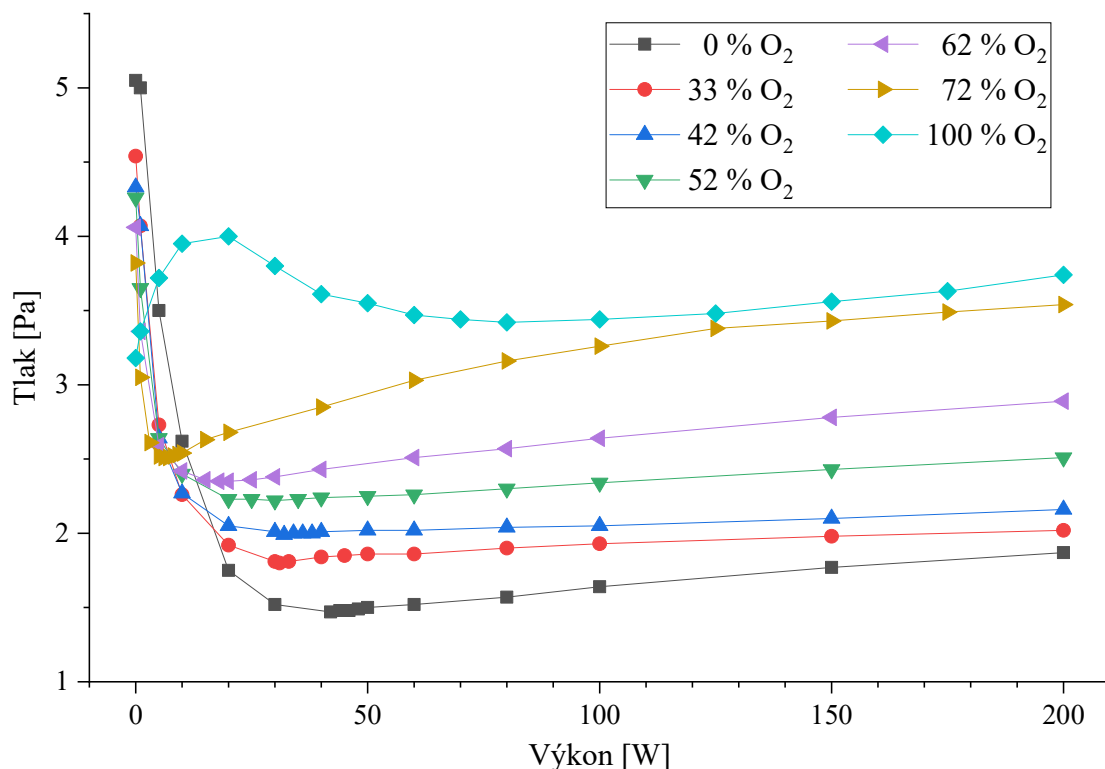
Obr. 4.1: Graf kalibrační závislosti průtoku TVS na nastaveném průtoku N_2

Pro účely určení podmínek, při kterých dochází k nejefektivnější spotřebě monomeru, byl sledován průběh tlaku v aparatuře v závislosti na výkonu kontinuálního výboje, naměřená data jsou zobrazena na obr. 4.2. Reálnou procentuální spotřebu monomeru při určitých podmínkách lze vypočítat z rovnice 4.1:

$$MC = \frac{p_{off} - p_{on}}{p_{off}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

kde MC [%] je spotřeba monomeru, p_{off} [Pa] je počáteční tlak (při vypnutém výboji) a p_{on} [Pa] je tlak při zvoleném výkonu. Bylo zvoleno sedm směsí TVS s O_2 o konstantním celkovém průtoku 6 sccm a o koncentracích O_2 v rozmezí od 0 do 100 %. Nárůst tlaku souvisí s růstem počtu přítomných částic, tedy vypovídá o disociaci molekul, případně ablaci materiálu. Obdobně pokles tlaku značí, že dochází k rekombinaci fragmentů resp. k depozici na přítomné povrchy.

V případě vpuštění samotného O_2 lze pozorovat, že s rostoucím výkonem výboje roste množství disociovaných molekul (výrazný růst tlaku), od určitého okamžiku je jejich hustota dostatečná, aby začala být patrná rekombinace aktivovaných částic (pokles tlaku). Při vyšších hodnotách výkonu jsou tyto děje v rovnováze a řídicím dějem se stává ablace depozitu z povrchu stěn komory (pozdvolné stoupání). V žádném bodě tlak neklesá pod hodnotu počátečního tlaku, nedochází tedy k úbytku částic z objemu (depozici). To je v souladu s logickou úvahou, že samotný kyslík nemůže vytvářet pevnou vrstvu.



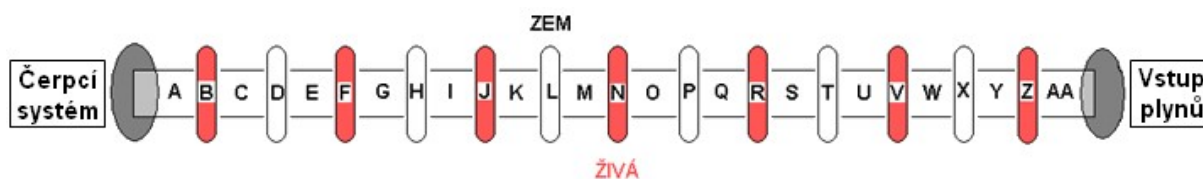
Obr. 4.2: Graf závislosti tlaku v aparatuře na výkonu kontinuálního výboje pro různé směsi TVS a O₂ o celkovém průtoku 6 sccm

Křivky směsí plynů i čistého TVS vykazují tlakové minimum, a to tím nižší, čím méně kyslíku vpouštěný plyn obsahuje. To vypovídá o úbytku částic z objemu plazmatu v důsledku jejich zabudování do rostoucí vrstvy. Při vyšších výkonech lze opět pozorovat pozvolný růst tlaku v důsledku ablace konkurující depozici, příp. pokračující fragmentace složitější molekuly tetravinylsilanu.

Za podmínek odpovídajících tlakovému minimu dochází k neefektivnější spotřebě monomeru. Toho je v případě čistého TVS dosaženo při 42 W a s rostoucím množstvím O₂ ve směsi tato hodnota klesá. Pro účely testování byl zvolen výkon 30 W, jelikož v jeho okolí se pohybují tlaková minima hned tří směsí (konc. O₂ 33, 42 a 52 %), následně byly zvoleny i výkony 15, 10 a 5 W. Vzhledem k průběžným výsledkům mechanických vlastností vrstev připravovaných při 30 W byly pro depozice při nižších výkonech zvoleny pouze koncentrace 33, 42 a 52 % O₂, protožejevily nejvyšší potenciál dosažení nejlepší adheze.

4.2 Depoziční rychlost

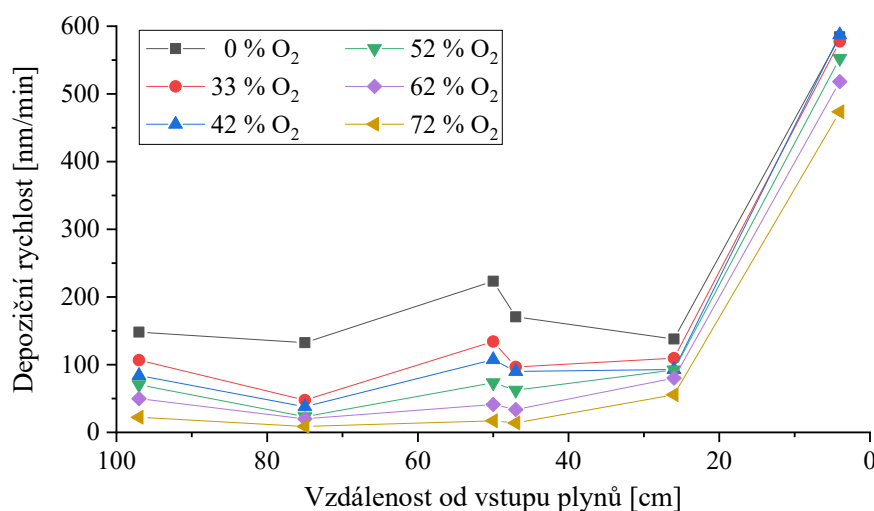
Depoziční rychlost pro jednotlivé podmínky byla vypočtena z času depozice a odpovídající tloušťky vrstvy naměřené profilometrem (kap. 3.4.1). Z důvodu nehomogenní hustoty plaz-



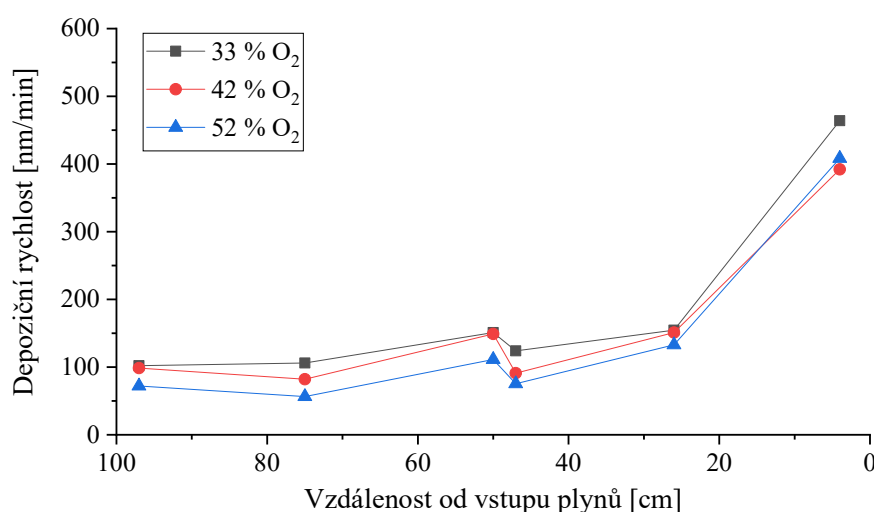
Obr. 4.3: Schéma označení pozic v depoziční komoře s vyznačením živých a uzemněných elektrod

matu podél komory byly vrstvy deponovány ve více polohách (vždy ve středu trubice), konkrétně byly zvoleny pozice A, G, N, O, U, AA, jejichž rozmístění je zobrazeno na obr. 4.3.

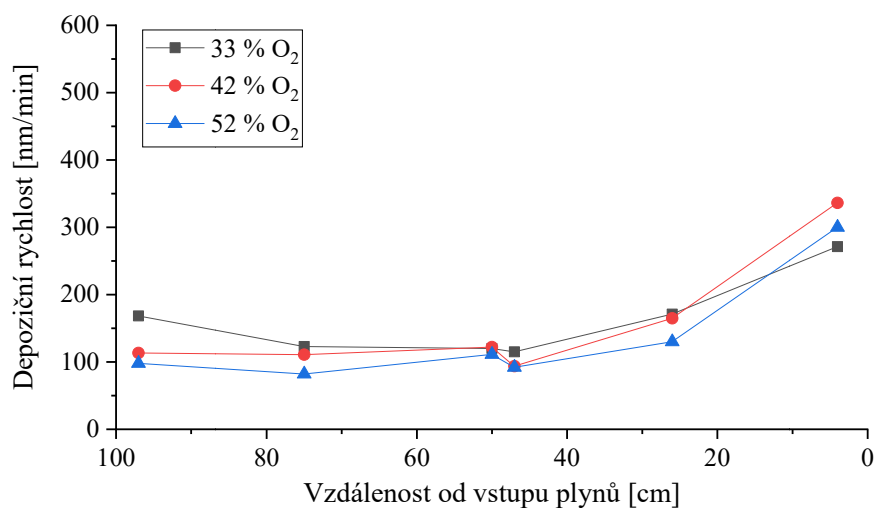
Výsledky jsou zobrazeny na obr. 4.4–4.7, pro snazší vzájemné porovnávání mají grafy stejný rozsah os, přičemž osa x je přizpůsobena reálnému uspořádání aparatury (vstup pracovních plynů vpravo). Z grafů je patrné, že depoziční rychlost je při všech měřených podmínkách nejvyšší nejblíže u vstupu pracovních plynů, zřejmě z důvodu nejvyšší koncentrace molekul monomeru. Rozdíl oproti hodnotám v ostatních polohách klesá spolu s použitým výkonem, při nízkých výkonech je tedy rychlost růstu vrstvy rovnoměrnější. Patrně vyšší depoziční rychlost je taky v poloze N, tj. pod elektrodou, zapříčiněná vyšší hustotou plazmatu. Vliv elektrod na výboj je pozorovatelný na tvaru a intenzitě záření (obr. 4.8). V oblasti pod elektrodami je plazma koncentrováno v zúžených krčích. Výjimkou je depozice při 5 W, při níž je výboj dosti slabý podél celé trubice, a depoziční rychlost je nejpomalejší uprostřed trubice (v polohách N a O).



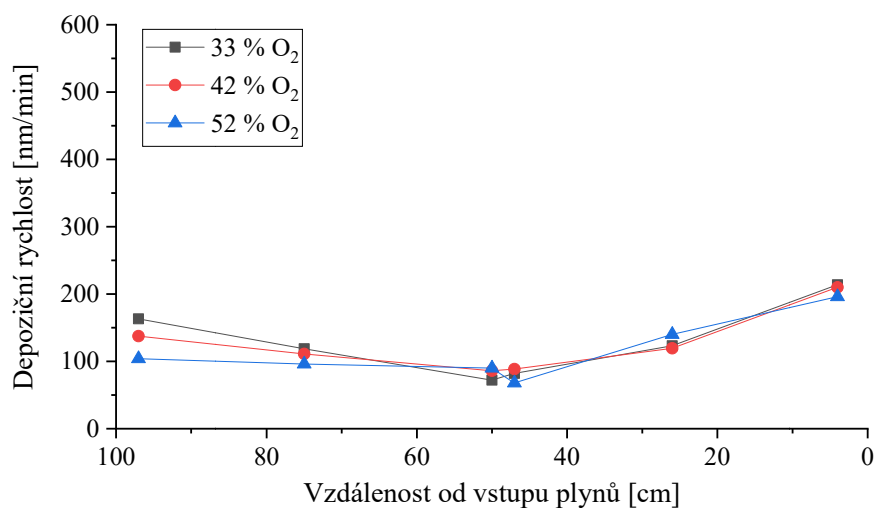
Obr. 4.4: Graf závislosti depoziční rychlosti na poloze v komoře při výkonu 30 W pro různé směsi TVS a O₂ o celkovém průtoku 6 sccm



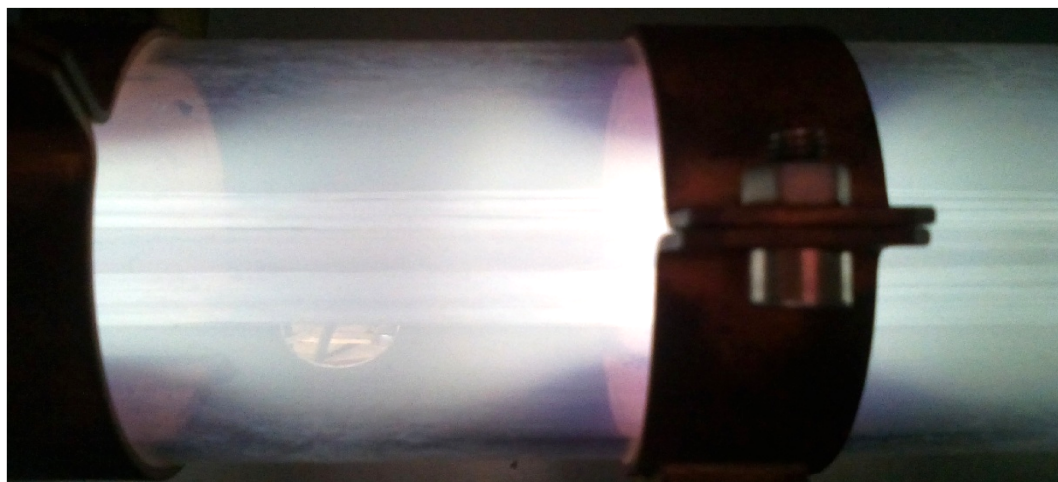
Obr. 4.5: Graf závislosti depoziční rychlosti na poloze v komoře při výkonu 15 W pro různé směsi TVS a O₂ o celkovém průtoku 6 sccm



Obr. 4.6: Graf závislosti depoziční rychlosti na poloze v komoře při výkonu 10 W pro různé směsi TVS a O₂ o celkovém průtoku 6 sccm



Obr. 4.7: Graf závislosti depoziční rychlosti na poloze v komoře při výkonu 5 W pro různé směsi TVS a O₂ o celkovém průtoku 6 sccm



Obr. 4.8: Detailní snímek kapacitně vázaného plazmatu v reakční komoře (během předúpravy vláken)

Již bylo prokázáno [68], že se kyslík podílí na tvorbě deponované vrstvy. Především na obr. 4.4 je ale dobře patrné, že s rostoucím podílem O₂ ve směsi plynů depoziční rychlost klesá, tedy kyslík je na tvorbu plazmového polymeru spotřebováván v menší míře než monomer. Navzdory tomuto obecnému trendu si lze ve všech grafech povšimnout křížení křivek, tedy že při určitých kombinacích podmínek (pozice, poměr plynů a výkon výboje) vrstva roste rychleji naopak při vyšším obsahu O₂, což vypovídá o tom, že tyto konkrétní podmínky jsou vhodnější pro rekombinaci kyslíkových radikálů s fragmenty TVS.

4.3 Chemické složení vrstev

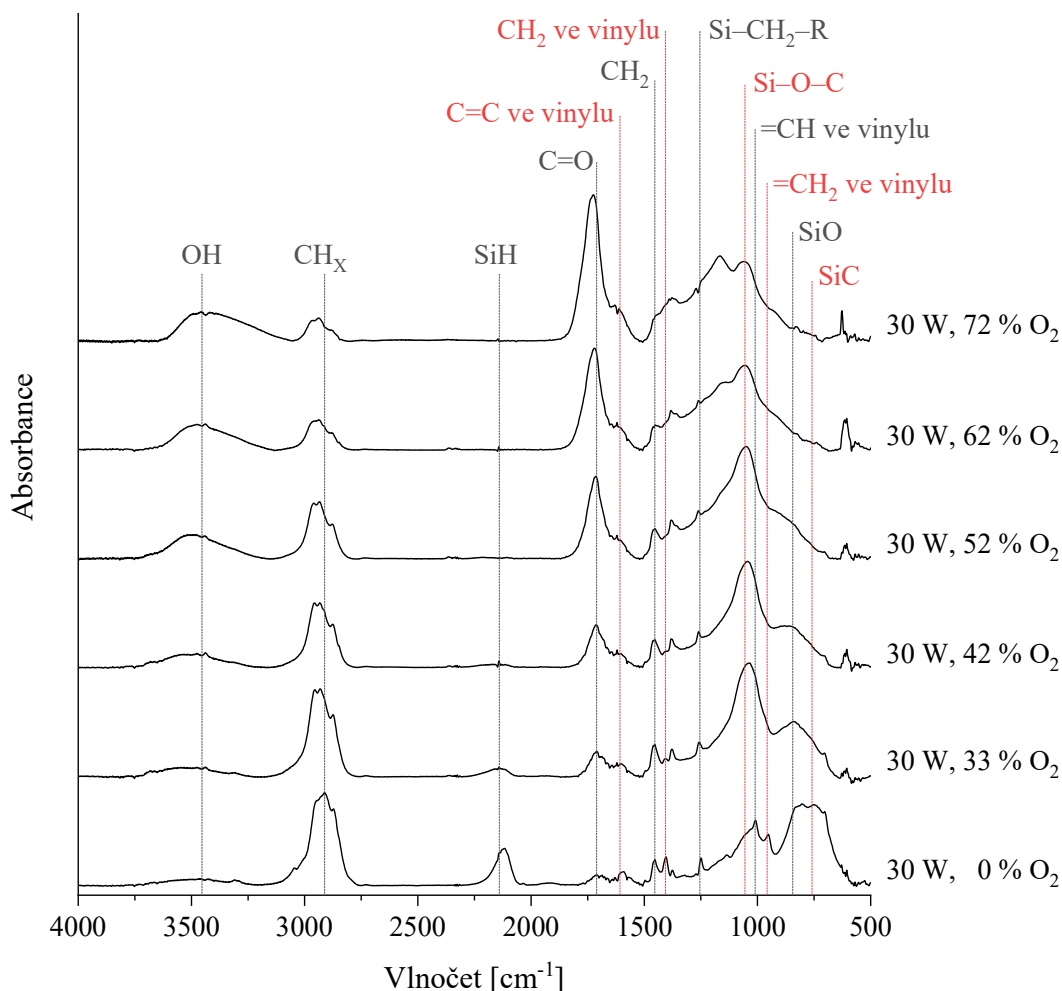
FTIR analýza chemického složení (kap. 3.4.2) byla provedena na 100nm vrstvách připravených na křemíkových substrátech. Vzorky byly do spektrometru umístěny neprodleně po vyjmutí z depoziční komory, aby se zamezilo dodatečné oxidaci vzduchem. V tabulce 4.1 jsou uvedeny funkční skupiny typické pro plazmové polymery připravované z TVS s přiřazenými vlnočty absorpčních pásů. V oblasti od 1 200 cm⁻¹ k nižším vlnočtům klesá rozlišení přístroje a zároveň se objevuje absorpce křemíkového substrátu, proto je vyhodnocení pouze přibližné.

ÍČ spektra vrstev připravených při výkonech 30, 15, 10 a 5 W ze směsi TVS a O₂ o celkovém průtoku 6 sccm jsou zobrazena na obr. 4.9 a 4.10. S přibývajícím množstvím kyslíku ve směsi plynů je nezávisle na výkonu patrný růst plochy absorpčního pásu skupin OH a C=O, především ale roste poměr pásů C=O k C=C a SiO k SiC. S přibývajícím O₂ ubývá množství vypouštěného TVS, je tedy přítomno méně atomů Si i C, a proto nelze sledovat absolutní množství, ale pouze vzájemný poměr příbuzných skupin. Rostoucí množství SiO na úkor klesajícího množství SiC vypovídá o větší afinitě kyslíku ke křemíku než k uhlíku. Vzhledem k relativně nízké koncentraci atomů Si oproti atomům C není příliš pravděpodobný vznik skupin Si–O–Si, snáze se formují skupiny Si–O–C.

Absorpční pásy skupin obsahujících kyslík lze pozorovat i ve spektru vzorku deponovaného při 30 W samotným TVS. To může být částečně způsobeno dodatečnou oxidací povrchu na vzduchu, mnohem výraznější vliv ale pravděpodobně má kyslíková předúprava. Lze si povšimnout, že pásy OH a C=O jsou oproti pásům Si–O–C a SiO nevýrazné. Z toho lze usuzovat, že kyslík reagoval v největší míře s povrchem křemíkového substrátu a jen minimálně s fragmenty molekuly monomeru. Vrstvy připravované při 30 W vykazují oproti nižším

Tabulka 4.1: Vlnočty ÍČ absorpčních pásů vybraných funkčních skupin [31, 48, 69]

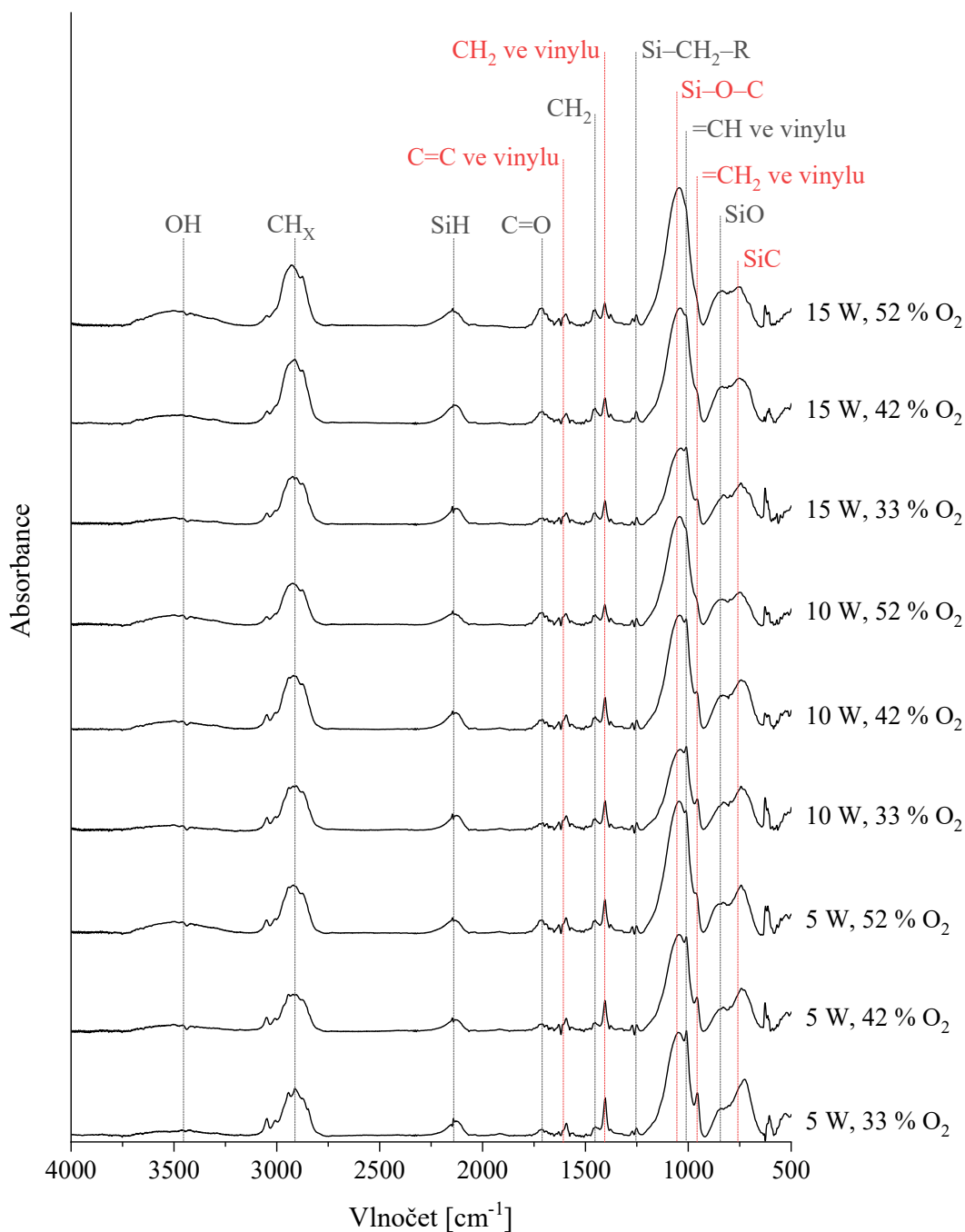
Vlnočty [cm ⁻¹]	Charakteristické vibrace
3 461	OH valenční (<i>stretching</i>)
2 921–2 894	CH _x valenční (X = 1, 2, 3)
2 194–2 116	Si-H valenční
1 708	C=O valenční
1 608	C=C valenční ve vinylové skupině
1 457	CH ₂ nůžkové (<i>scissoring</i>)
1 408	CH ₂ deformační ve vinylové skupině
1 266–1 257	CH ₂ kyvadlové (<i>wagging</i>) v Si–CH ₂ –R
1 067–1 056	Si–O–C valenční
1 010	=CH kyvadlové ve vinylové skupině
950	=CH ₂ kyvadlové ve vinylové skupině
885–830	SiO deformační (<i>bending</i>)
780–745	SiC valenční



Obr. 4.9: IČ spektra tenkých vrstev připravených z různých směsí TVS a O_2 při výkonu 30 W

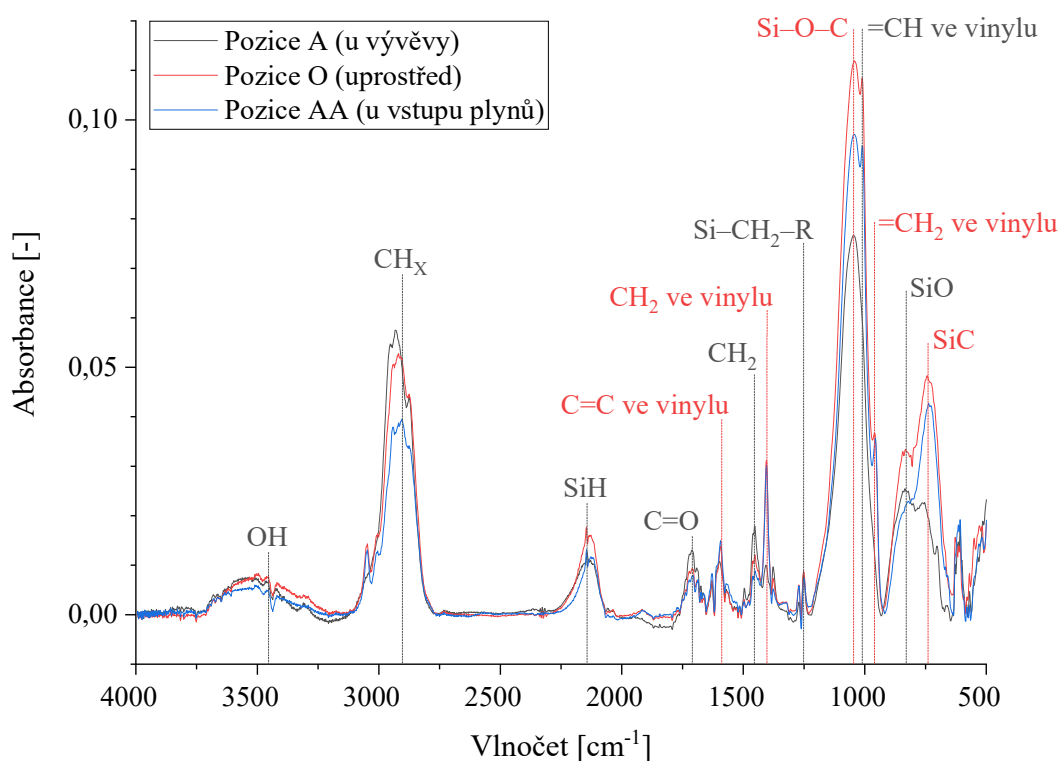
výkonům s rostoucím množstvím O_2 výraznější růst pásu $C=O$ i pokles SiH a CH_x , tyto jevy lze vysvětlit výraznější fragmentací molekul při vyšším výkonu a zároveň četnější rekombinací s přibývajícím kyslíkem.

Všechny tyto změny svědčí o tom, že se kyslík v závislosti na zvolených podmínkách různou měrou podílí na tvorbě vrstvy, a tedy ovlivňuje její chemické i fyzikální vlastnosti. Vazby $C=O$, jejichž množství roste nejen s množstvím kyslíku, ale také s výkonem, nejsou pro účely funkční kompozitní mezivrstvy vhodné, protože ubírají vazby, které by se mohly provázat s matricí, tedy způsobují řidší zesítnění. Na druhou stranu tvoří dosti polární konec sítě, a proto jejich přítomnost zvyšuje smáčivost vláken polyesterovou pryskyřicí, což bylo pozorováno i během výroby trámečků. Žádoucí je tvorba vazeb $Si-O-C$ kvůli dobrému provázání substrátu s mezivrstvou a zachování vinylových skupin kvůli provázání mezivrstvy s matricí. Z tohoto pohledu se nejvhodnějšími podmínkami jeví 5 W a 52 % O_2 , jelikož jsou pásy obou těchto skupin relativně velké, a také 10 W a 33 % O_2 , kde je $Si-O-C$ vazeb o něco méně, ale také je přítomno značně méně $C=O$.



Obr. 4.10: IČ spektra tenkých vrstev připravených z různých směsí TVS a O_2 při výkonu 5, 10 a 15 W

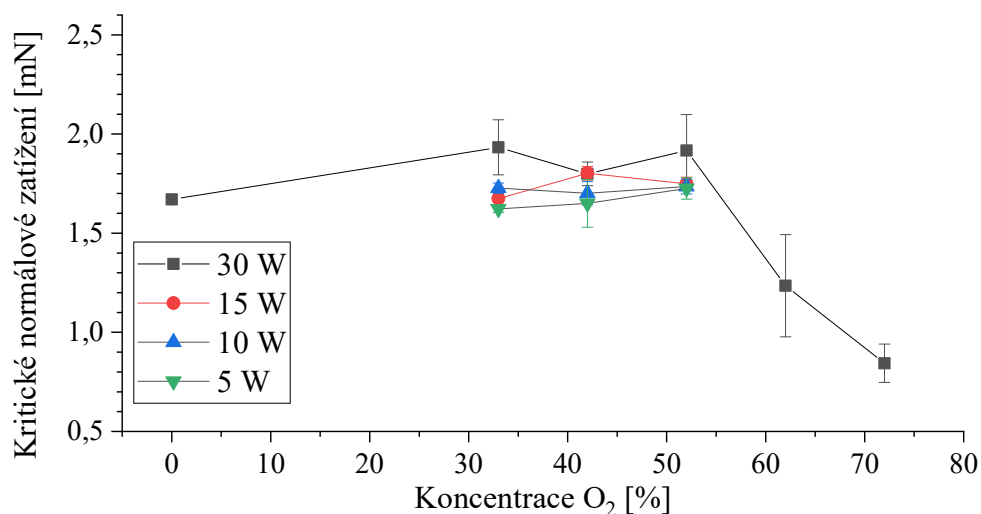
Na obr. 4.11 je porovnání IČ spekter vrstev deponovaných v různých pozicích komory za totožných podmínek (10 W, 42 % O_2). Je patrné, že se neliší poloha absorpčních pásů, pouze poměry jejich ploch. Lze pozorovat mírný růst plochy absorpčního pásu $C=O$ ve směru toku plynů a značnou změnu poměru SiO k SiC . Oba tyto jevy vypovídají o tom, že se fragmenty monomeru při depozici vrstvy spotřebovávají výrazněji než kyslík, a proto poměr O_2 vůči TVS ve směru toku roste. V tomto směru je patrný také úbytek plochy pásů, které se týkají vinylu, a vzrůst plochy pásu skupin CH_x , obé v důsledku rozsáhlejší fragmentace organické části monomeru.



Obr. 4.11: IČ spektra vzorků připravovaných ze směsi plynů o konc. 42 % O₂ při výkonu 10 W v různých pozicích

4.4 Adheze vrstev k substrátu

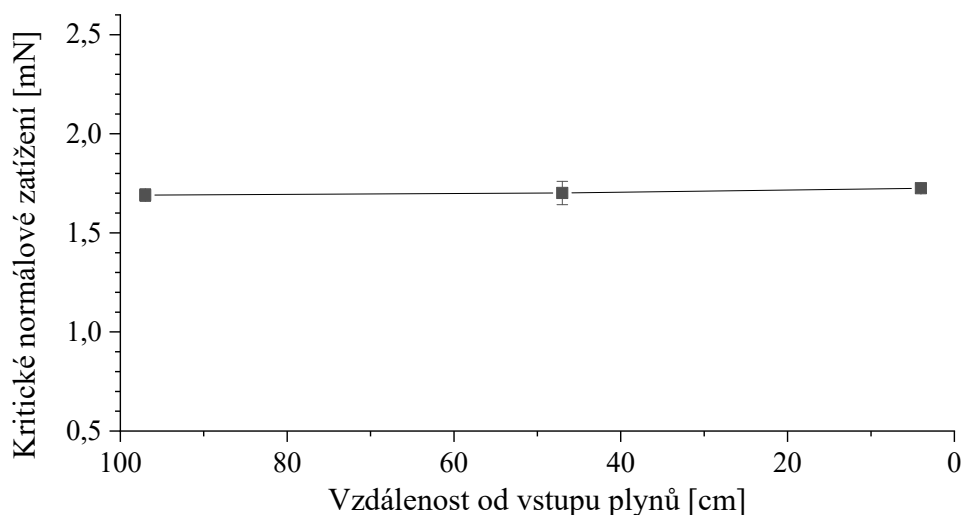
Pevnost kompozitu při smykovém namáhání je závislá na smykové pevnosti jednotlivých komponent. Dle modelových simulací distribuce smykového napětí napříč mezifází [27] je slabým místem rozhraní mezi vláknem a mezivrstvou, a proto je adheze nanášené mezivrstvy k substrátu stěžejním parametrem. K jejímu posouzení byla prováděna vrypová zkouška (kap. 3.4.3) na vzorcích po měření FTIR, tedy na 100nm vrstvách, připravovaných při výkonech 30, 15, 10 a 5 W ze směsí TVS a O₂ o celkovém průtoku 6 sccm, nanesených na křemíkové



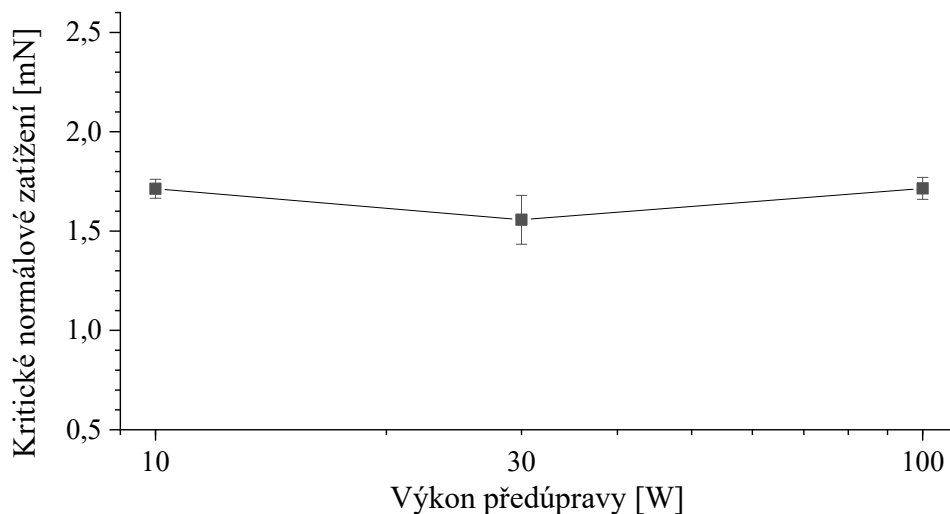
Obr. 4.12: Graf závislosti kritického normálového zatížení na koncentraci O₂ ve směsi pracovních plynů pro vrstvy připravované při 30, 15, 10 a 5 W

substráty. Na obr. 4.12 jsou graficky shrnuty naměřené hodnoty zatížení, při kterých došlo k delaminacím vrstev od substrátu. Graf ukazuje, že vliv výkonu je v měřeném rozsahu minimální, řádově jen desetiny milinewtonů. V případě směsi plynů o 42 % O₂ se hodnoty při všech výkonech v rámci chybových úseček prolínají, průměrně dosahují $1,7 \pm 0,1$ mN. Výraznější vliv, až jednotky milinewtonů, vykazuje změna poměru pracovních plynů (při výkonu 30 W). Nejvyššího normálového zatížení bylo dosaženo při 33, 42 a 52 % O₂, průměrně $1,8 \pm 0,2$ mN. Vyšší i nižší koncentrace kyslíku již vykazují pokles adheze, proto byly pro další depozice zvoleny právě tyto koncentrace, jak již bylo zmíněno na konci kap. 4.1.

Testována byla také adheze k substrátu vrstev připravovaných v různých pozicích depoziční komory (obr. 4.13) a s odlišným výkonem během předúpravy (obr. 4.14). Výsledky obou případů jsou v rámci chybové úsečky totožné, pohybují se v okolí 1,7 mN. Je však nutné počítat s tím, že kritické normálové zatížení je značně ovlivněno modulem pružnosti měřeného materiálu, který je u tenké vrstvy velmi obtížné stanovit. Neměnné hodnoty kritického zatížení nemusí nutně znamenat totožnou adhezi.



Obr. 4.13: Graf závislosti kritického normálového zatížení na umístění vzorku v depoziční komoře (totožné podmínky depozice: 10 W, 42 % O₂)

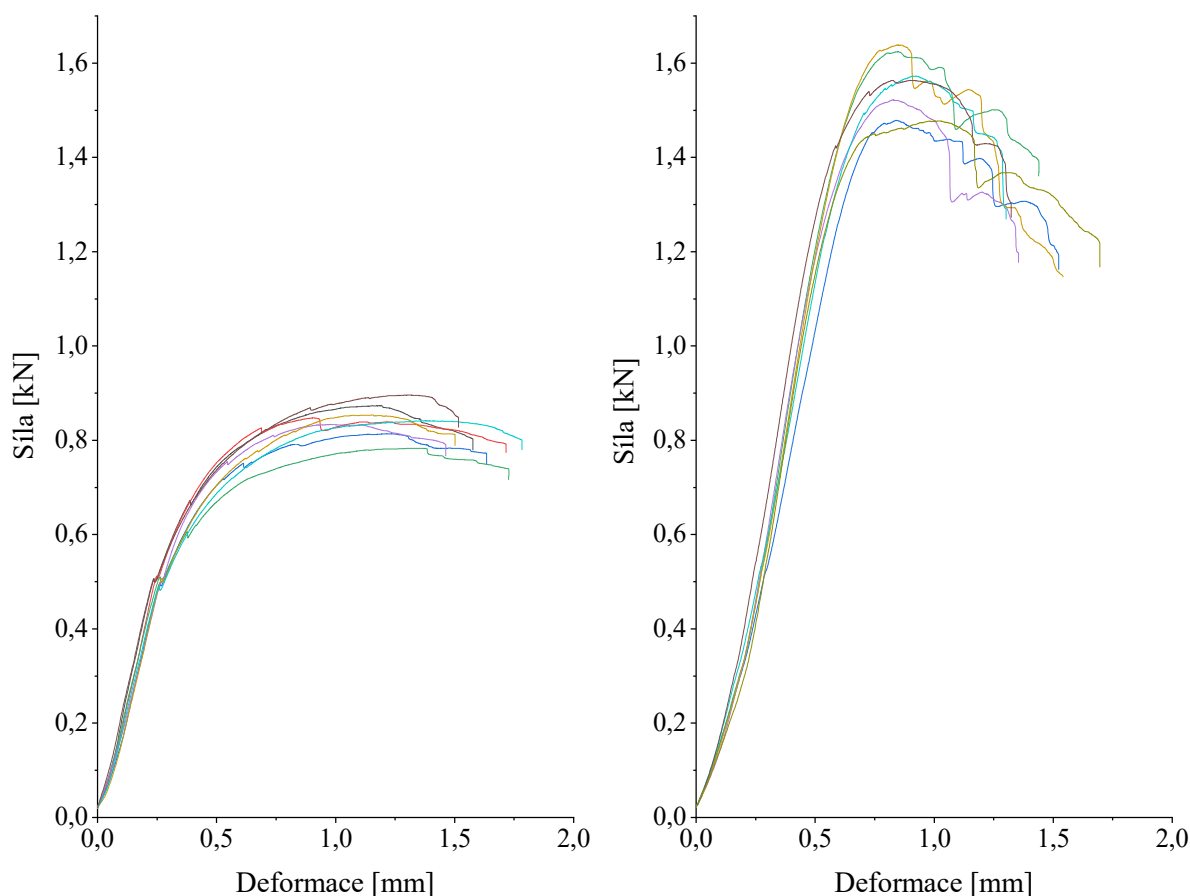


Obr. 4.14: Graf závislosti kritického normálového zatížení na výkonu během předúpravy (totožné podmínky depozice: 4 sccm TVS, 0 sccm O₂, 2 W)

4.5 Smykové testy krátkých trámečků

Výše charakterizované vrstvy byly nanášeny na skleněná vlákna. Z důvodu stínění vláken je uprostřed svazku deponována zhruba o řád menší tloušťka vrstvy než na jeho povrchu [70], a logicky je pro dosažení dobrých mechanických vlastností nutné, aby byla dostatečnou vrstvou opatřena všechna vlákna. S ohledem na dřívější výsledky [71] byla doba depozice zvolena taková, aby v místě nejpomalejšího růstu měla vrstva na okraji svazku alespoň 150 nm. Z upravených vláken byly ručně připraveny kompozitní vzorky (kap. 3.3.2) a následně byly testovány jejich mechanické vlastnosti pomocí smykového testu krátkých trámečků (kap. 3.4.4). Výstupní hodnotou je tzv. pevnost krátkých trámečků T , která charakterizuje míru adheze mezi výztuží a matricí, a je tedy reálným ukazatelem, jak je vrstva vhodná pro aplikaci jakožto kompozitní mezivrstva.

Na obr. 4.15 jsou pro porovnání zobrazeny grafické výstupy smykových testů vzorků se špatnou a s dobrou adhezí. Na první pohled je patrný rozdíl maximální dosažené síly, ze které je počítána pevnost krátkých trámečků (podle rovnice 3.3) i tvar křivek v oblasti maximální síly. V případě ideální adheze mezi perfektně napnutými vlákny a matricí dochází k přenosu veškerého vloženého napětí z matrice na vlákna, ta jsou zatížena rovnoměrně a selhávají všechna současně v jedné rovině (dochází k delaminaci), což se na křivce projeví prudkým poklesem síly. V případě špatné adheze, případně nevhodné geometrie, dochází k postupnému selhávání jednotlivých vláken, které se na grafu projeví jako pozvolný oblouk. Ani u křivek

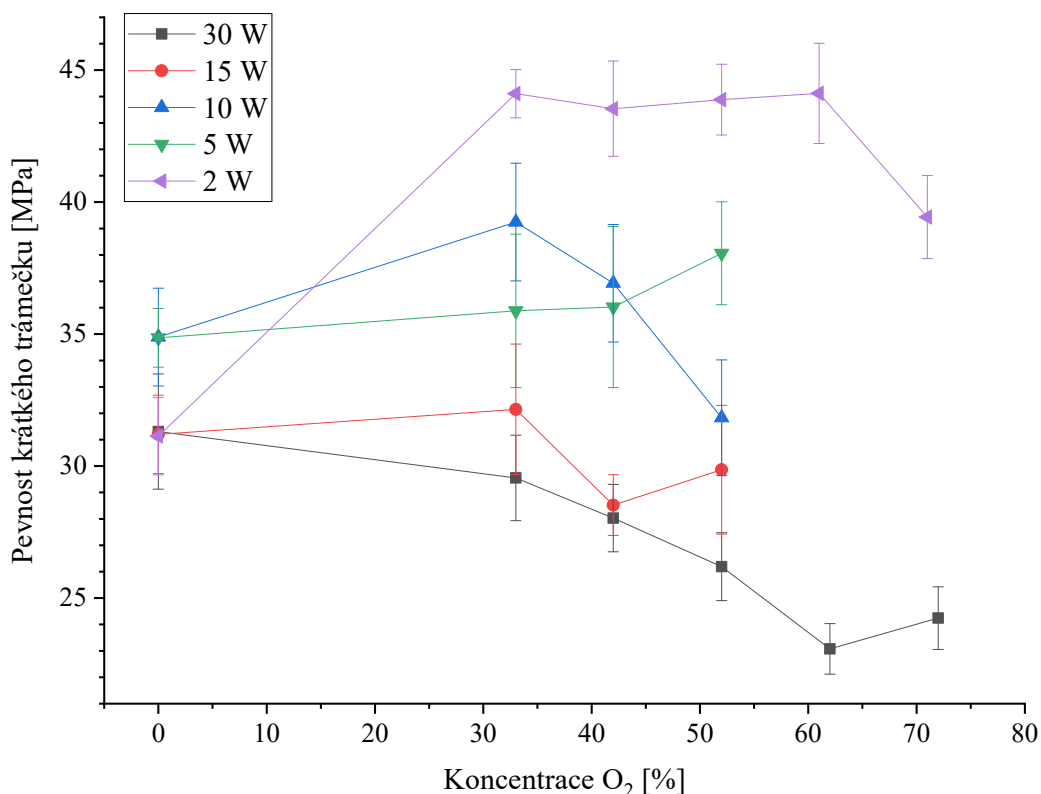


Obr. 4.15: Záznam deformačních křivek krátkých trámečků: vlevo vzorek s nejnižší pevností (30 W, 62 % O₂), vpravo vzorek s vysokou pevností (5 W, 52 % O₂)

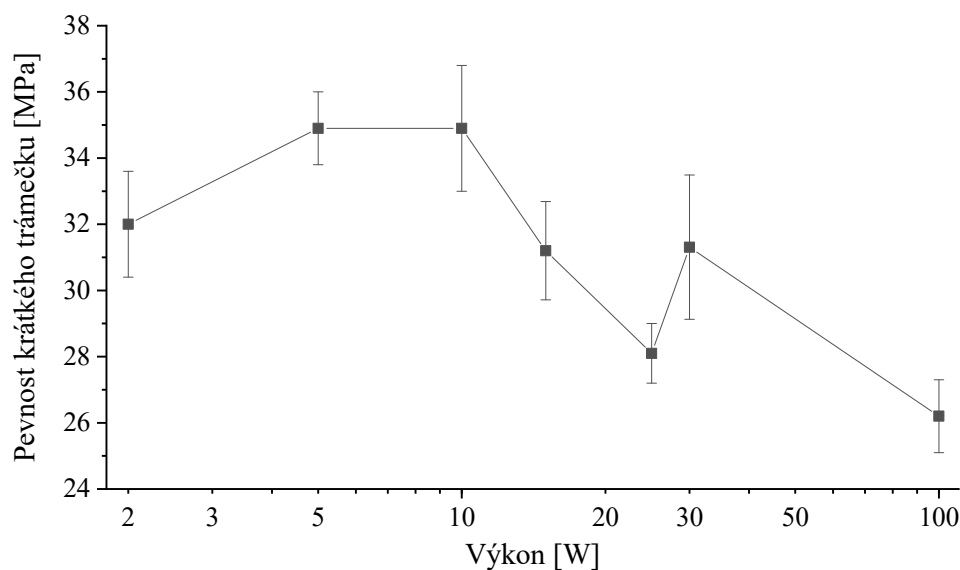
vzorku s dobrou adhezí nejsou patrné opravdu ostré zlomy, to je dáno nedokonalým napnutím a vyrovnáním vláken v důsledku násobné manipulace (navíjení na ruzici, stříhání a vkládání svazků do pryskyřice). Na vlákna je třeba především během vkládání do pryskyřice co nejmeně sahat, aby nedošlo k poškození (zašpinění) nanesené mezivrstvy, proto je jejich dokonalé vyrovnání velmi obtížné. Důležitým faktorem je podobnost sklonu lineární (elastické) oblasti křivek v rámci jedné série, ta souvisí s vnitřním pnutím (v důsledku smrštění matrice během vytvrzování) i geometrií testovacích těles a vypovídá o reprodukovatelnosti výsledků.

Obr. 4.16 představuje souhrn naměřených pevností krátkých trámečků při různých výkonech a směsích pracovních plynů. Graf je doplněn i o dřívější výsledky, konkrétně o úpravu samotným TVS a kyslíkovou sérii při 2 W [68]. Z grafu vyplývá, že právě tato série dosahovala nejvyšších pevností, v rozmezí 33–61 % O₂ průměrně 44 ± 2 MPa. Při vyšší koncentraci kyslíku již T klesala a z důvodů popsaných v kap. 4.3 se lze domnívat, že stejný trend by byl přítomen i u ostatních sérií. Výsledky vzorků upravovaných při 5 a 10 W jsou si blízké, významněji se liší až při 52 % O₂, při nižších koncentracích se pevnosti pohybují v hodnotách 36 ± 3 MPa. S dalším růstem použitého výkonu hodnota T ztlačně klesá napříč všemi koncentracemi kyslíku.

Na obr. 4.17 je zobrazena závislost pevnosti krátkých trámečků na zvoleném výkonu pro mezivrstvy připravované ze samotného TVS. I z obr. obr. 4.16 je patrné, že pevnosti odpovídající vrstvám při výkonech 5 a 10 W dosahují vyšších hodnot, než při všech ostatních použitých výkonech. Tento jev je zřejmě zapříčiněn chemickými změnami složení vrstvy v důsledku rozdílné fragmentace a následné rekombinace. Nelinearita závislosti demonstruje složitost systému, a s tím související obtížnost volby vhodných podmínek.

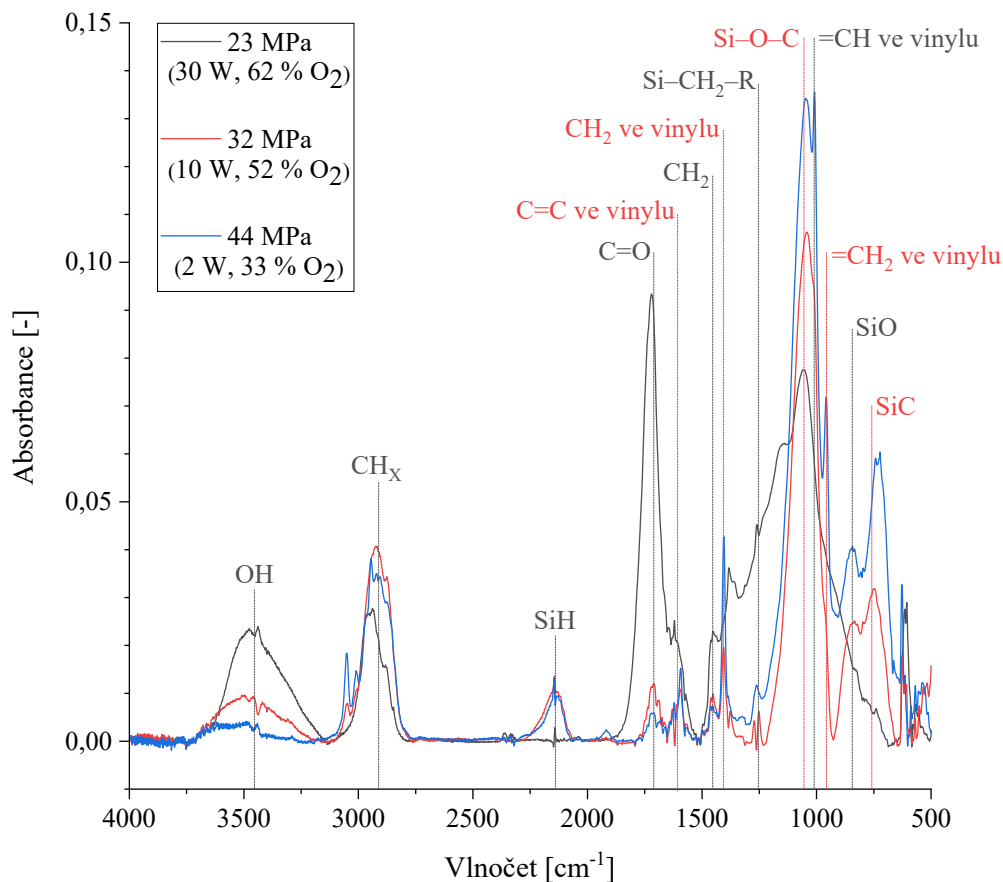


Obr. 4. 16: Graf závislosti pevností krátkých trámečků na koncentraci O₂ ve směsi pracovních plynů pro vzorky připravované při různých výkonech



Obr. 4.17: Graf závislosti pevnosti krátkých trámečků na výkonu výboje pro vrstvy ze samotného TVS

Pro porovnání vlivu chemického složení byla do obr. 4.18 vybrána spektra vrstev, u kterých bylo dosaženo rozdílných pevností krátkých trámečků: 23 MPa (vzorek 30 W, 62 % O₂), 32 MPa (10 W, 52 % O₂), 44 MPa (2 W, 33 % O₂). Značný rozdíl lze pozorovat na pásu C=O, který je u nejméně pevného vzorku oproti ostatním několikanásobně vyšší. S rostoucí hodnotou T rostou i pásy vinylových skupin a Si–O–C. Oba pozorované trendy jsou v souladu s domněnkou o vlivu složení na funkci mezivrstvy uvedenou v kap. 4.3.



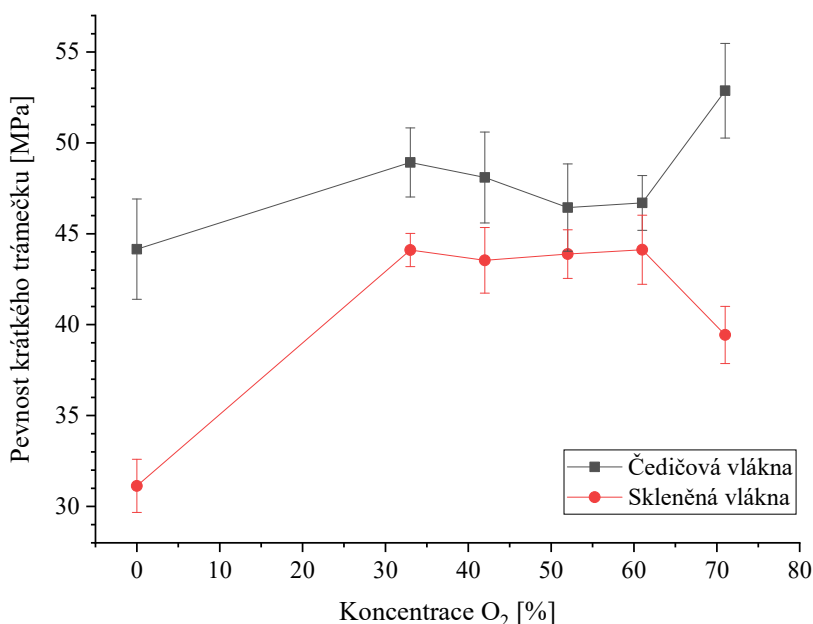
Obr. 4.18: IČ spektra vzorků vykazujících různou pevnost krátkých trámečků

4.6 Depozice na čedičová vlákna

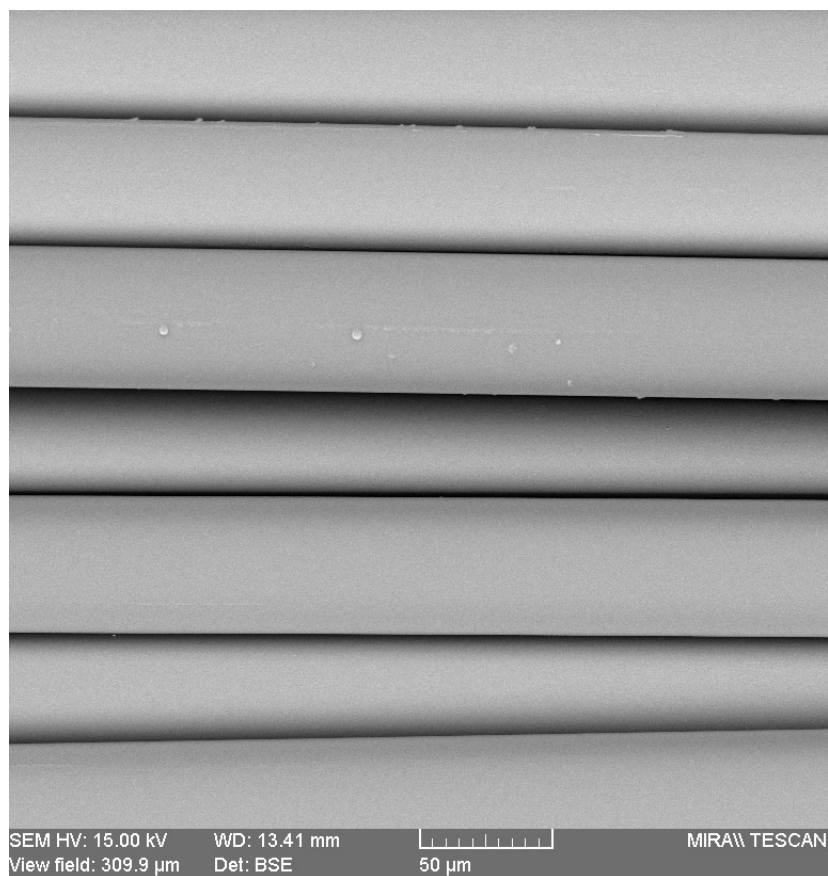
V rámci spolupráce s univerzitou Sapienza v Římě nám bylo umožněno pracovat s čedičovými vlákny (detaily viz kap. 3.1.2.1). Pro jejich plazmochemickou úpravu byly vybrány doposud nejlepší nalezené podmínky, tedy pulzní výboj o efektivním výkonu 2 W, poměr času spuštěného výboje k vypnutému 1:4 ms, šest směsí TVS a O₂, přičemž byl dán konstantní průtok TVS 4 sccm a průtok O₂ byl dopočítán do požadované koncentrace od 0 do 71 %. Depoziční rychlost i chemické složení vrstev deponovaných za těchto podmínek již byly charakterizovány dříve [68].

Na obr. 4.19 je vyobrazeno porovnání smykové pevnosti krátkých trámečků vyztužených čedičovými a skleněnými vlákny s povrchovou úpravou deponovanou za totožných podmínek. Vzhledem k podobnosti složení skla a čediče (viz tabulky 2.3 a 2.4) bylo očekáváno podobné chování. Výsledky ukazují, že čedičová vlákna dosahují celkově vyšších hodnot, při použití 33–61 % O₂ průměrně o zhruba 3,5 MPa. To může být dáno čistotou povrchu vláken vlivem přísnějších podmínek během výroby, kdy pro chlazení čedičových vláken byla použita deionizovaná voda, kdežto pro chlazení skleněných vláken byla použita pitná voda z vodovodního řádu. Jsou-li na povrchu vláken před plazmatickou úpravou nečistoty z výroby, kyslíková předúprava je nedokáže dokonale odstranit, oddělují nanášenou mezivrstvu od výztuže a představují slabá místa, ve kterých se koncentruje napětí a přednostně dochází k porušení. Snímky vláken z elektronového rastrovacího mikroskopu (*scanning electron microscope*, SEM) uvedené na obr. 4.20 a 4.21 ukazují rozdíl v čistotě povrchu vláken daný odlišným důrazem na kvalitu procesu jednotlivých výrobců. Skleněná vlákna jsou, byť jen minimálně, na rozdíl od čedičových znečištěna zbytkovým množstvím komerční apretace (na snímku patrné kapky).

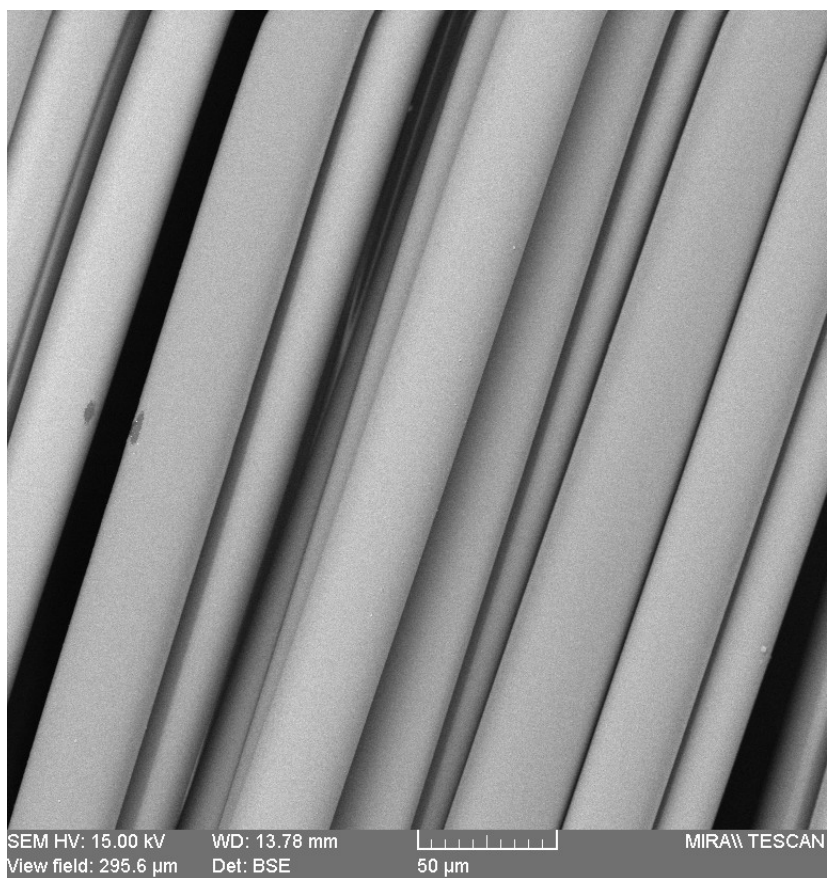
Překvapivý je výrazný rozdíl pevností o cca 13 MPa v krajních hodnotách koncentrační škály, který odlišuje trend závislosti. Určení příčiny je doposud ve fázi spekulací, vyžaduje detailnější zaměření na tuto problematiku, mohlo by tedy být předmětem dalšího výzkumu.



Obr. 4.19: Graf závislosti pevnosti krátkých trámečků na koncentraci O₂ ve směsi pracovních plynů, porovnání čedičových vláken se skleněnými [68] upravenými za stejných podmínek (pulz, 2 W eff)



Obr. 4.20: Snímek SEM skleněných vláken



Obr. 4.21: Snímek SEM čedičových vláken

5 ZÁVĚR

Diplomová práce byla zaměřena na problematiku plazmochemických povrchových úprav dlouhých skleněných vláken vyztužujících polymerní kompozity na bázi polyesterové pryskyřice. Nejprve byla provedena charakterizace aparatury a depozičních podmínek, při nichž byla následně vláknová výztuž povrchově upravena metodou plazmochemické depozice z plynné fáze za použití plynných směsí organokřemičitého monomeru tetravinylsilanu a kyslíku o konstantním celkovém průtoku 6 sccm v několika poměrech a při vybraných hodnotách výkonu kontinuálního výboje. Za účelem optimalizace procesu byl sledován vliv depozičních podmínek na chemické složení (analyzované metodou FTIR) připravovaných tenkých vrstev a jejich adhezi k substrátu (analyzovanou vrypovou zkouškou), následně i na interlaminární smykovou pevnost kompozitních vzorků tvaru krátkého trámečku, která charakterizuje míru adheze mezi vlákny a matricí.

V rámci charakterizace depozičních podmínek byl pro všechny testované směsi pracovních plynů nalezen výkon, při němž dochází k nejvyšší procentuální spotřebě monomeru. V případě použití samotného TVS se jedná o hodnotu 42 W, s rostoucím obsahem kyslíku klesá. Na základě naměřených závislostí byly pro další testy zvoleny hodnoty výkonu 30, 15, 10 a 5 W. Efektivita spotřeby monomeru je důležitým parametrem především z ekonomických důvodů, vzhledem k vysoké ceně monomeru. Souvisí s ní také rychlost růstu vrstvy, tedy i potřebná doba depozice, která se promítne v nákladech na energii. Souvislost s výsledky smykových pevností se nijak neprokázala.

Pro všechny směsi pracovních plynů a zvolené výkony byly proměřeny depoziční rychlosti v závislosti na poloze v reakční komoře. Nejvyšší rychlost růstu vrstvy je pozorována vždy nejbližší u vstupu plynů do reaktoru, patrný je také vliv elektrod, v jejichž blízkosti je plazma koncentrováno do zúženého krčku v ose trubice. Tyto rozdíly jsou výraznější s rostoucím výkonem výboje. Podle naměřených rychlostí byly vypočteny depoziční časy potřebné pro dosažení požadované tloušťky vrstev.

Byl sledován vliv množstevního poměru monomeru a kyslíku, výkonu a umístění v reakční komoře na chemické složení tenkých vrstev. Vyšší koncentrace kyslíku v pracovním plynu s sebou nese přírůstek vazeb C=O na úkor C=C a vazeb Si–O–C na úkor Si–C. S rostoucím výkonem jsou patrné známky rozsáhlejší fragmentace molekuly TVS, projevuje se především úbytkem vinylových skupin a významnější rekombinací s radikály kyslíku. Pozorován byl také drobný, avšak nezanedbatelný vliv pozice vzorku v depoziční komoře. Ve směru toku plynu roste relativní množství O_2 (v důsledku spotřebování molekul monomeru) i rozsah fragmentace zbývajících částic. Se vzdáleností od vstupu plynů tedy klesá množství vinylových skupin a roste množství funkčních skupin obsahujících kyslík. Mezi chemickým složením vrstvy a výsledky smykových testů je patrná souvislost, konkrétně byl pozorován růst pevnosti krátkých trámečků s rostoucím obsahem vinylových skupin, které umožňují provázání mezivrstvy s matricí kovalentní vazbou, a Si–O–C vazeb, jenž se podílí na pevném spojení na rozhraní vlákna a mezivrstvy. Zároveň je patrný pokles pevnosti s přibývajícím množstvím vazeb C=O, které snižují hustotu zesílení plazmového polymeru, přičemž ale v malém množství se jejich přítomnost jeví přínosná kvůli lepšímu smáčení upravených vláken pryskyřicí.

Výsledky vrypové zkoušky si byly nehledě na zvolené podmínky velmi blízké. Až do koncentrace 52 % O_2 v pracovním plynu se hodnota kritického normálového zatížení pohybovala

v rozmezí $1,8 \pm 0,2$ mN, při vyšších koncentracích klesala přes $1,2 \pm 0,2$ mN (62 % O₂) až na $0,8 \pm 0,1$ mN (72 % O₂). Test byl prováděn také na vzorcích připravovaných za neměnných depozičních podmínek v různých pozicích reaktoru a s rozdílným výkonem použitým během kyslíkové předúpravy, v obou případech jsou výsledná kritická zatížení $1,7 \pm 0,1$ mN, tedy opět hodnota prakticky totožná. Tyto výsledky ale nekorrespondují s výsledky smykových testů kompozitních vzorků, které se v závislosti na depozičních podmínkách značně lišily. Pravděpodobnou příčinou odlišné odezvy je rozdíl ve způsobu namáhání vzorků. V případě vrypové zkoušky se jedná o lokální působení hrotem přímo na povrch tenké vrstvy a měřená hodnota je výrazně ovlivněna vlastnostmi testovaného materiálu, zatímco při smykovém testu krátkých trámečků dochází k rovnoměrnému rozložení vkládaného napětí na všechny komponenty.

Skleněná vlákna byla povrchově upravena plazmochemickou depozicí při výše charakterizovaných podmínkách, z nich byla připravena a následně mechanicky testována kompozitní tělesa. Pevnost krátkých trámečků s použitím vyšších výkonů klesala, patrně v souvislosti s výše popsány chemickými změnami. Série vzorků o různém poměru TVS a O₂ připravovaná při 30 W dosahovala hodnot pevnosti krátkých trámečků v rozmezí 23 ± 1 MPa až 31 ± 2 MPa, série 15 W v rozmezí 28 ± 1 MPa až 31 ± 1 MPa, série 10 W v rozmezí 32 ± 2 MPa až 39 ± 2 MPa a série 5 W v rozmezí 35 ± 1 MPa až 38 ± 2 MPa. V porovnání se staršími výsledky série 2 W v pulzním režimu, které dosahují hodnot až 44 ± 2 MPa, je nutno konstatovat, že v rámci této diplomové práce nebyly nalezeny vhodnější depoziční podmínky. Je ale patrné, že další výzkum by měl směřovat k testování nižších výkonů výboje. Množství kyslíku v pracovním plynu také značně ovlivňuje výsledné pevnosti kompozitních trámečků, ovšem bez zřetelného trendu napříč výkonovými sériemi. Výsledky prokazují možnost řídit pevnost krátkých trámečků v širokém rozmezí 23–44 MPa, což je výhodné pro případné aplikace kompozitu.

Vzorky vyztužené povrchově upravenými čedičovými vlákny vykazovaly vyšší pevnosti krátkých trámečků než vzorky vyztužené skleněnými vlákny s totožnou úpravou. Za použití směsí pracovních plynů o koncentracích 33, 42, 52 a 61 % O₂ byly výsledky vyšší o zhruba 3,5 MPa, v případě koncentrací 0 a 71 % O₂ o cca 13 MPa. Z důvodu podobného chemického složení obou materiálů byly očekávány podobné výsledky. Jistý vliv na měřenou pevnost má čistota povrchu dodaných vláken, ale určení příčiny výrazného rozdílu vyžaduje podrobnější výzkum.

Výsledky práce naznačují složitost systému a obtížnost nalezení nejvhodnějších depozičních podmínek, které by zajišťovaly zlepšení mechanických a užitných vlastností dlouhovláknových polymerních kompozitů. Byly nalezeny trendy vlivu dodaného výkonu výboje a množstevního poměru tetravinylsilanu ke kyslíku, které stanovují směr, jakým by se měl ubírat další výzkum.

6 BIBLIOGRAFIE

- [1] AGARWAL, Bhagwan a Lawrence BROUTMAN. *Vláknové kompozity*. Praha: SNTL, 1987.
- [2] ČECH, Vladimír. Řízená mezifáze v dlouhovláknových polymerních kompozitech. In: *Vyztužené plasty*. Karlovy vary, 1999, s. 98-105.
- [3] BAREŠ, Richard. *Kompozitní materiály*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1988.
- [4] HULL, Derek. a T. CLYNE. *An introduction to composite materials*. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 1996. ISBN 05-213-8855-4.
- [5] MALLICK, P. *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. 3rd ed., [expanded and rev. ed.]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008. ISBN 08-493-4205-8.
- [6] PALESCH, Erik a Vladimír ČECH. *Characterization of interlayer adhesion on single glass fibers and planar glass using the nanoscratch test technique* [online]. b.r. [cit. 2019-02-09]. DOI: 10.1016/j.tsf.2017.06.036. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.036>
- [7] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [8] HYER, Michael. *Stress Analysis of Fiber-Reinforced Composite Materials*. Updated ed. Lancaster, Pa: DEStech Publications, 2009. ISBN 978-193-2078-862.
- [9] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 80-214-2443-5.
- [10] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0568-4.
- [11] DHAND, Vivek, Garima MITTAL, Kyong RHEE, Soo-Jin PARK a David HUI. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B* [online]. Elsevier Ltd, 2015, **73**, 166-180 [cit. 2019-02-07]. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.12.011. ISSN 1359-8368. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.12.011>
- [12] VOLF, Miloš. *Technická skla a jejich vlastnosti*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1987, 318 s.
- [13] DWIGHT, David. Glass Fiber Reinforcements. *Comprehensive composite materials*. 1. ed. New York: Elsevier Science, 2000, s. 231-261. ISBN 0080429939.
- [14] Glass Fibers. *ASM handbook: Composites*. Vol. 21. Material Park, Ohio: ASM International, 2001, s. 27-34. ISBN 0-87170-703-9.
- [15] JANG, Keon-soo. Mechanics and rheology of basalt fiber-reinforced polycarbonate composites. *Polymer* [online]. Elsevier Ltd, 2018, **147**, 133-141 [cit. 2019-02-07]. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.06.004. ISSN 0032-3861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.06.004>

- [16] SOARES, B., R. PRETO, L. SOUSA a L. REIS. Mechanical behavior of basalt fibers in a basalt-UP composite. *Procedia Structural Integrity* [online]. Elsevier B.V, 2016, **1**, 82-89 [cit. 2019-02-07]. DOI: 10.1016/j.prostr.2016.02.012. ISSN 2452-3216. Dostupné z: https://ac.els-cdn.com/S2452321616000135/1-s2.0-S2452321616000135-main.pdf?_tid=a77bfdcc-e306-44ca-af95-e51eeca8deb1&acdnat=1549553784_ebe52740f7d0d5b99d2761de628bd27e
- [17] BANIBAYAT, Pouya a Anil PATNAIK. Variability of mechanical properties of basalt fiber reinforced polymer bars manufactured by wet-layup method. *Materials and Design* [online]. Elsevier Ltd, 2014, **56**, 898-906 [cit. 2019-02-07]. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.11.081. ISSN 0261-3069. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.081>
- [18] CECH, V., E. PALESCH a J. LUKES. The glass fiber–polymer matrix interface/interphase characterized by nanoscale imaging techniques. *Composites Science and Technology*. Elsevier, 2013, (83), 22-26.
- [19] ČECH, V. New Progress in Composite Interphases: A Use of Plasma Technologies. In: *Proceedings of FRC 2000*. Newcastle, GB: Woodhead Publishing Ltd, 2000, s. 246-252. ISBN 1-85573-550-4.
- [20] BODNÁROVÁ, Lenka. *Kompozitní materiály ve stavebnictví*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2002. ISBN 80-214-2266-1.
- [21] DRZAL, Lawrence, Michael RICH a Pamela LLOYD. Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: I. The Role of Fiber Surface Treatment. *The Journal of Adhesion*. 2006, **16**(1), 1-30. DOI: 10.1080/00218468308074901. ISSN 0021-8464. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00218468308074901>
- [22] CECH, Vladimir. Plasma Polymer Films: From Nanoscale Synthesis to Macroscale Functionality. *Handbook of Nanostructured Thin Films and Coatings: Mechanical Properties*. Boca Raton: CRC Press, 2010, s. 481-527. ISBN 978-1-4200-9402-2.
- [23] CECH, V., A. KNOB, H.-A. HOSEIN, A. BABIK, P. LEPCIO, F. ONDREAS a L.T. DRZAL. Enhanced interfacial adhesion of glass fibers by tetravinylsilane plasma modification. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Elsevier, 2014, (58), 84-89.
- [24] DRZAL, Lawrence, Pedro HERRERA-FRANCO a Henjen HO. Fiber–Matrix Interface Tests. *Comprehensive Composite Materials*. Vol. 5. Amsterdam: Elsevier, 2000, s. 71-111. ISBN 0-080437230.
- [25] ADAMS, Donald. Test Methods for Mechanical Properties. *Comprehensive composite materials*. Amsterdam: Elsevier, 2000, s. 113-148. ISBN 0-08-0429939.
- [26] INAGAKI, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Lancaster, Pa.: Technomic Pub. Co., 1996. ISBN 15-667-6337-1.

- [27] PALESCH, Erik, Antonin KNOB, Tomas PLICHTA a Vladimir CECH. Functional interlayers with controlled adhesion developed for polymer composites. *Thin Solid Films* [online]. Elsevier B.V, 2018, **656**, 37-43 [cit. 2019-02-02]. DOI: 10.1016/j.tsf.2018.04.035. ISSN 0040-6090. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.04.035>
- [28] YASUDA, H. *Plasma polymerization*. Orlando: Academic Press, 1985. ISBN 01-276-8760-2.
- [29] HENNING, Hinrich. 2.6 Turbomolecular Pumps. *Handbook of Vacuum Science and Technology*. Academic Press, 1998, s. 183-213. ISBN 0-12-325065-7.
- [30] SEGUI, Yvan. Plasma Deposition from Organosilicon Monomers. *Plasma processing of polymers*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1997, s. 305-319. NATO ASI series, no. 346. ISBN 0-7923-4859-1.
- [31] CECH, Vladimir, Jan STUDYNKA, Filip JANOS a Vratislav PERINA. Influence of Oxygen on the Chemical Structure of Plasma Polymer Films Deposited from a Mixture of Tetravinylsilane and Oxygen Gas. *Plasma Processes and Polymers*. 2007, **4**(1), 776-780. DOI: 10.1002/ppap.200731903. ISSN 16128850. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ppap.200731903>
- [32] SEGUI, Y. a Bui AI. Gas discharge in hexamethyldisiloxane. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1976, **20**(6), 1611-1618 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1002/app.1976.070200618. ISSN 0021-8995. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.1976.070200618>
- [33] WRÓBEL, A., M. WERTHEIMER, J. DIB a H. SCHREIBER. Polymerization of Organosilicones in Microwave Discharges. In: *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. 1980, **14**(3), s. 321-337. DOI: 10.1080/00222338008056716. ISSN 0022-233X. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00222338008056716>
- [34] TAJIMA, Ichiro a Minoru YAMAMOTO. Spectroscopic study on chemical structure of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1985, **23**(3), s. 615-622. DOI: 10.1002/pol.1985.170230303. ISSN 03606376. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1985.170230303>
- [35] AKOVALI, G. a N. HASIRCI. Polymerization of hexamethyldisiloxane by plasma on activated charcoal: Investigation of parameters. In: *Journal of Applied Polymer Science*. 1984, **29**(8), s. 2617-2625. DOI: 10.1002/app.1984.070290816. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1984.070290816>
- [36] SACHDEV, Krishna a Harbans SACHDEV. Characterization of plasma-deposited organosilicon thin films. In: *Thin Solid Films*. 1983, **107**(3), s. 245-250. DOI: 10.1016/0040-6090(83)90403-0. ISSN 00406090. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609083904030>

- [37] MUKHERJEE, S.P. a P.E. EVANS. The deposition of thin films by the decomposition of tetra-ethoxy silane in a radio frequency glow discharge. In: *Thin Solid Films*. 1972, **14**(1), s. 105-118. DOI: 10.1016/0040-6090(72)90373-2. ISSN 00406090. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609072903732>
- [38] PAI, C. Electron Cyclotron Resonance Microwave Discharge for Oxide Deposition Using Tetraethoxysilane. In: *Journal of The Electrochemical Society*. 1992, **139**(3), s. 850-856. DOI: 10.1149/1.2069315. ISSN 00134651. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2069315>
- [39] SELAMOGLU, N., J. MUCHA, D. IBBOTSON a D. FLAMM. Silicon oxide deposition from tetraethoxysilane in a radio frequency downstream reactor: Mechanisms and step coverage. In: *Journal of Vacuum Science*. 1989, **7**(6), s. 1345-1351. DOI: 10.1116/1.584536. ISSN 0734211X. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/7/6/10.1116/1.584536>
- [40] PAI, C. a C.-P. CHANG. Downstream microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition of oxide using tetraethoxysilane. In: *Journal of Applied Physics*. 1990, **68**(2), s. 793-801. DOI: 10.1063/1.346759. ISSN 0021-8979. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.346759>
- [41] ISHII, K., Y. OHKI a H. NISHIKAWA. Optical characteristics of SiO₂ formed by plasma-enhanced chemical-vapor deposition of tetraethoxysilane. In: *Journal of Applied Physics*. 1994, **76**(9), s. 5418-5422. DOI: 10.1063/1.357196. ISSN 0021-8979. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.357196>
- [42] INAGAKI, N., S. KONDO a T. MURAKAMI. Preparation of siloxane-like films by glow discharge polymerization. In: *Journal of Applied Polymer Science*. 1984, **29**(11), s. 3595-3605. DOI: 10.1002/app.1984.070291133. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1984.070291133>
- [43] NGUYEN, V., J. UNDERHILL, S. FRIDMAN a P. PAN. Plasma Organosilicon Polymers. In: *Journal of The Electrochemical Society*. 1985, **132**(8), s. 1925-1932. DOI: 10.1149/1.2114255. ISSN 00134651. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2114255>
- [44] RAU, Christiane a Wilhelm KULISCH. Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers. In: *Thin Solid Films*. 1994, **249**(1), s. 28-37. DOI: 10.1016/0040-6090(94)90081-7. ISSN 00406090. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609094900817>
- [45] INAGAKI, N., S. KONDO, M. HIRATA a H. URUSHIBATA. Plasma polymerization of organosilicon compounds. In: *Journal of Applied Polymer Science*. 1985, **30**(8), s. 3385-3395. DOI: 10.1002/app.1985.070300821. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1985.070300821>
- [46] CECH, V., J. STUDYNKA, N. CONTE a V. PERINA. Physico-chemical properties of plasma-polymerized tetravinylsilane. In: *Surface and Coatings Technology*. 2007, **201**(9-11), s. 5512-5517. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.086. ISSN 02578972. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897206006852>

- [47] OHRING, M. *The Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. Second ed. Hoboken, New Jersey: Academic Press, 1992. DOI: 10.1016/C2009-0-22199-4. ISBN 0-12-524975-6. Dostupné také z: <http://search.proquest.com/docview/25895565/>
- [48] TOLSTOY, Valeri, Irina CHERNYSHOVA a Valeri SKRYSHEVSKY. *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003, 710 s. ISBN 0-471-35404-X.
- [49] COLTHUP, Norman, Lawrence DALY a Stephen WIBERLEY. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 2d ed. New York: Academic Press, 1975. ISBN 03-231-6160-X.
- [50] GÜNZLER, Helmut a Alex WILLIAMS. *Handbook of analytical techniques / Volume I, chapter 1 to chapter 18*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001, xiv, 559 s. ISBN 3-527-30165-8.
- [51] KLÍČ, Alois, Karel VOLKA a Miroslava DUBCOVÁ. *Fourierova transformace s příklady z infračervené spektroskopie*. Vyd. 3. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002. ISBN 80-7080-478-5.
- [52] STUART, Barbara. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. ISBN 0-470-85427-8.
- [53] GÜNZLER, Helmut a Hans-Ulrich GREMLICH. *IR Spectroscopy: An Introduction*. Berlin: Wiley-VCH, 2002. ISBN 35-272-8896-1.
- [54] Stylus Profilometry. In: *Nanoscience Instruments* [online]. 2019 [cit. 2019-03-05]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/optical-profilometry/stylus/>
- [55] LEE, Dong-hyeok. 3-Dimensional profile distortion measured by stylus type surface profilometer. *Measurement* [online]. Elsevier Ltd, 2012, **46**(1), 803-814 [cit. 2019-03-05]. DOI: 10.1016/j.measurement.2012.09.022. ISSN 0263-2241. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2012.09.022>
- [56] TOMASTIK, J. a R. CTVRTLÍK. Nanoscratch test – A tool for evaluation of cohesive and adhesive properties of thin films and coatings. *EPJ Web of Conferences* [online]. 2013, **48**, [cit. 2019-03-07]. DOI: 10.1051/epjconf/20134800027. ISSN 21016275. Dostupné z: <https://doi.org/10.1051/epjconf/20134800027>
- [57] LI, J. a W. BERES. Scratch Test for Coating/Substrate Systems – A Literature Review. *Canadian Metallurgical Quarterly* [online]. Taylor & Francis, 2007, **46**(2), 155-173 [cit. 2019-03-07]. DOI: 10.1179/cmqr.2007.46.2.155. ISSN 0008-4433. Dostupné z: <https://doi.org/10.1179/cmqr.2007.46.2.155>
- [58] PERRY, A. Scratch adhesion testing of hard coatings. *Thin Solid Films* [online]. 1983, **107**(2), 167-180 [cit. 2019-03-07]. DOI: 10.1016/0040-6090(83)90019-6. ISSN 00406090. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90019-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90019-6)
- [59] BHUSHAN, Bharat a B. GUPTA. Micromechanical Characterization of Ni - P Coated Aluminum-Magnesium, Glass, and Glass-Ceramic Substrates and Finished Magnetic Thin-Film Rigid Disks. *Advances in Information Storage Systems* [online]. WORLD SCIENTIFIC, 1995, , 193-208 [cit. 2019-03-07]. DOI: 10.1142/9789812831415_0013. ISBN 978-981-02-2074-7. Dostupné z: https://doi.org/10.1142/9789812831415_0013

- [60] SUBHASH, G. a W. ZHANG. Investigation of the overall friction coefficient in single-pass scratch test. *Wear* [online]. 2002, **252**(1-2), 123-134 [cit. 2019-03-07]. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00852-3. ISSN 00431648. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164801008523>
- [61] JE, J., E. GYARMATI a A. NAOUMIDIS. Scratch adhesion test of reactively sputtered TiN coatings on a soft substrate. *Thin Solid Films* [online]. 1986, **136**(1), 57-67 [cit. 2019-03-07]. DOI: 10.1016/0040-6090(86)90108-2. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609086901082>
- [62] STEINMANN, P., Y. TARDY a H. HINTERMANN. Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load. *Thin Solid Films* [online]. 1987, **154**(1-2), 333-349 [cit. 2019-03-07]. DOI: 10.1016/0040-6090(87)90377-4. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609087903774>
- [63] BURNETT, P. a D. RICKERBY. The relationship between hardness and scratch adhesion. *Thin Solid Films* [online]. 1987, **154**(1-2), 403-416 [cit. 2019-03-07]. DOI: 10.1016/0040-6090(87)90382-8. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609087903828>
- [64] LACOMBE, Robert. *Adhesion measurement methods: theory and practice*. Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis, 2006. ISBN 08-247-5361-5.
- [65] MÍČKOVÁ, Hana. *Mechanical Characteristics of Glass Fibres*. Brno, 2004. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [66] KNOB, A. *Povrchové úpravy skleněných vláken pro polymerní kompozity*. Brno, 2016. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [67] D 2344/D2344M - 00. *Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates*. 00. United States: ASTM, 2000.
- [68] ZVONEK, M. *Polymerní kompozity s řízenou mezifází*. Brno, 2018. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [69] LIN-VIEN, Daimay, N. COLTHUP, W. FATELEY a J. GRASSELLI. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. San Diego: Academic Press, 1991. ISBN 0124511600.
- [70] KNOB, Antonin, Jaroslav LUKES, Lawrence DRZAL a Vladimir CECH. Further Progress in Functional Interlayers with Controlled Mechanical Properties Designed for Glass Fiber/Polyester Composites. *Fibers* [online]. 2018, **6**(3) [cit. 2019-04-18]. DOI: 10.3390/fib6030058. ISSN 2079-6439. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2079-6439/6/3/58>
- [71] SEDLÁK, Filip. *Povrchové úpravy skleněných vláken s využitím plazmové nanotechnologie*. Brno, 2017. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

AC	Střídavý proud (<i>alternating current</i>)
AF	Audiofrekvence
BF	Čedičová vlákna (<i>basalt fibers</i>)
BTMSM	Bis(trimetylsilyl)metan
DC	Stejnoseměrný proud (<i>direct current</i>)
FRC	Vlákna vyztužené kompozity (<i>fiber reinforced composites</i>)
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (<i>Fourier Transform Infrared</i>)
GF	Skleněná vlákna (<i>glass fibers</i>)
HMDSO	Hexametyldisiloxan
IČ	Infračervený
M	Neutrální molekula (monomeru pro PECVD)
$M\bullet$	Monoradikál (monomeru pro PECVD)
$\bullet M\bullet$	Biradikál (monomeru pro PECVD)
MF	Mikrovlnná frekvence
MIR	Střední infračervená oblast (<i>middle infrared</i>)
OMCATS	Octametylcyclotetrasiloxan
PAN	Polyakrylonitril
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PECVD	Plazmochemická depozice z plynné fáze (<i>plasma-enhanced chemical vapor deposition</i>)
RF	Radiofrekvence
TEOS	Tetraetoxysilan
TMDSO	Tetrametyldisiloxan
TMOS	Metyltrimetoxysilan
TMS	Tetrametylsilan
TVS	Tetravinylsilan
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop (<i>scanning electron microscope</i>)

b	(mm)	Šířka vzorku
d	(mm)	Tloušťka vzorku
E	(Pa)	Modul pružnosti
F	(sccm)	Průtok plynu
F_{max}	(N)	Maximální dosažená síla
K	(W m ⁻¹ K ⁻¹)	Tepelná vodivost
l	(mm)	Délka vzorku
L	(mm)	Velikost rozpětí podpůrných trnů
MC	(%)	Spotřeba monomeru
P	(W)	Výkon generátoru
P_{eff}	(W)	Efektivní výkon generátoru
P_{total}	(W)	Celkový dodaný výkon generátoru

p_{off}	(Pa)	Tlak při vypnutém výboji
p_{on}	(Pa)	Tlak při zvoleném výkonu
R_1	(mm)	Poloměr zatěžovacího trnu
R_2	(mm)	Poloměr podpůrných trnů
T	(Pa)	Pevnost krátkého trámečku
T_c	(°C)	Stropní polymerační teplota (<i>ceiling temperature of polymerization</i>)
t_{on}	(s)	Časový úsek se zapnutým výbojem
t_{off}	(s)	Časový úsek s vypnutým výbojem
V	(m ³)	Objem
V_f	(%)	Objemový podíl vláken
$(dp/dt)_V$	(–)	Směrnice nárůstu tlaku při stálém objemu
α	(K ⁻¹)	Teplotní roztažnost
ϵ^*	(%)	Relativní tažnost
ρ	(g m ⁻³)	Hustota
σ^*	(Pa)	Pevnost v tahu